

Электронный архив УГЛТУ

Министерство высшего и среднего специального
образования РСФСР

Уральский ордена Трудового Красного Знамени
лесотехнический институт им. Ленинского комсомола

ТЕХНОЛОГИЯ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ И ПЛАСТИКОВ

Межвузовский сборник научных трудов

Под редакцией д-ра техн.наук А.А.Эльберта

Свердловск
1988

Электронный архив УГЛТУ

УДК 674.8

Технология древесных плит и пластиков: Межвуз.сб.
Свердловск: УЛТИ, 1988. 144 с.

В межвузовском сборнике помещены статьи научных сотрудников и преподавателей вузов и научно-исследовательских институтов, выполненные в 1986 г. Статьи посвящены актуальным вопросам теории и технологии древесно-стружечных, древесно-волокистых плит, масс древесных прессовочных.

Материалы сборника представляют теоретическую и практическую ценность для всех занимающихся древесными плитами и пластиками сотрудников вузов, научно-исследовательских институтов и работников предприятий Минлесбумпрома СССР.

Печатается по решению Головного Совета вузов по лесной, целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности и лесному хозяйству.

Утвержден редакционно-издательским советом института.

Редакционная коллегия:

проф.А.А.Эльберт (ЛТА, отв.редактор), доц.В.М.Балакин (УЛТИ, зам.отв.редактора), доц.Н.И.Коршунова (УЛТИ, отв. секретарь), доц.И.А.Гамова (ЛТА), доц.В.Г.Дедюхин (УЛТИ), проф.А.Б.Израелит (ЛТА).



Уральский ордена Трудового Красного Знамени
лесотехнический институт им.Ленинского комсомола,
1988

В В Е Д Е Н И Е

Статьи межвузовского сборника научных трудов посвящены актуальным вопросам теории и технологии древесно-стружечных, древесно-волоконистых плит, масс древесных прессовочных. Особое внимание уделяется:

- повышению качества продукции, в том числе улучшению санитарно-гигиенических свойств древесно-стружечных плит,
- использованию отходов химических и целлюлозно-бумажных производств с целью их утилизации и снижению стоимости древесных плит,
- модификации связующих и повышению их термогидроустойчивости,
- повышению качества продукции и использованию отходов лесохимических цехов, очистке сточных вод в производстве древесно-волоконистых плит,
- использованию древесного волокна в производстве масс древесных прессовочных и повышению текучести древесных пресскомпозиций.

Часть работ сотрудников лесотехнического института выполнена по научно-технической программе 0.33.02.01.03 "Создать и освоить производство древесно-стружечных плит пониженной токсичности на основе малотоксичных термогидроустойчивых карбамидных смол", включенной в ХП пятилетний план экономического и социального развития СССР и утвержденной Госкомитетом по науке и технике при Совете Министров СССР (Постановление № 555 от 30.10.85).

Результаты работ, приведенные в статьях, могут быть рекомендованы к внедрению в производство древесных плит, часть из них носит характер опытно-промышленных проверок.

УДК 674.815-41

В.М.Балакин, В.В.Глухих, В.Г.Дедюхин,
С.А.Орлов, А.К.Папук, Ю.Ю.Горбунова,
Р.С.Султанов
(Уральский лесотехнический институт)

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ПРОВЕРКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РЕАГЕНТА ОХА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ ПОНИЖЕННОЙ ТОКСИЧНОСТИ

Одним из эффективных методов снижения токсичности древесно-стружечных плит (ДСтП) является введение в их состав карбамидных связующих веществ, уменьшающих выделение формальдегида из готовых плит.

Проведенные нами, ВНИИдрев и ЦНИИФ исследования показали, что такую функцию выполняет реагент ОХА при использовании его в композициях на основе карбамидных смол.

Цели данной работы – проверка воспроизводимости в опытно-промышленных условиях результатов лабораторных исследований и оценка перспектив промышленного применения реагента ОХА для производства ДСтП пониженной токсичности.

Опытно-промышленные работы были проведены на восьми предприятиях. При этом технология изготовления ДСтП сохранялась прежней, но с другим составом связующего (вместо хлористого аммония использовался реагент ОХА). Технологические параметры и оборудование для производства

ДСтП различных предприятий существенно отличались друг от друга.

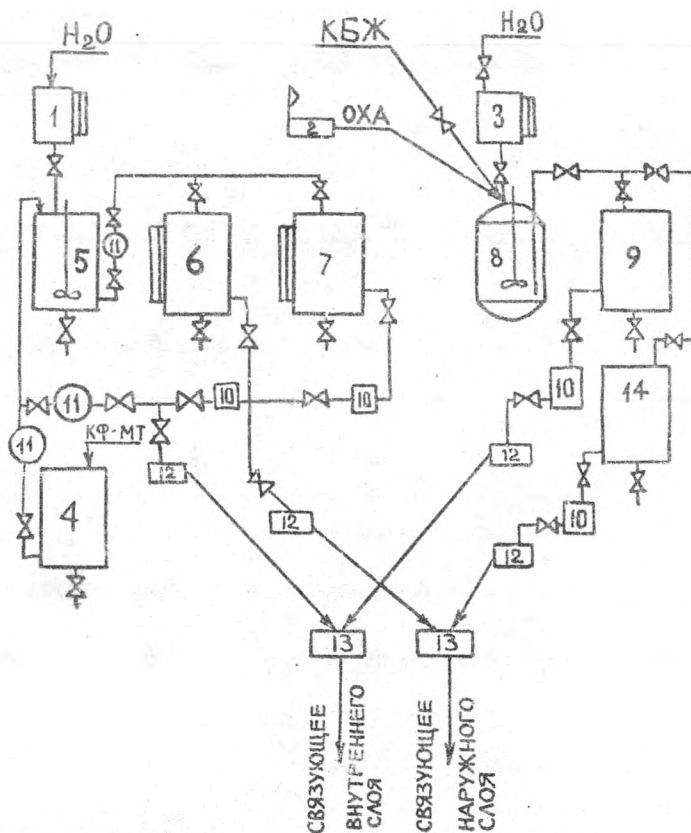
Реагент ОХА применяли в виде водного 20...25-процентного раствора и вводили его на всех предприятиях вместе с карбамидоформальдегидной смолой КФ-МТ и КФ-МТ-БП. На многих предприятиях в качестве компонента связующего использовали технические лигносульфонаты (ЛСТ): на аммонийном основании (ЛША) и на натриевом основании (КБЖ). Некоторые физико-химические свойства 20-процентного раствора реагента ОХА приведены далее.

Показатель преломления	$1,364 \pm 0,001$
Время желатинизации смеси 60-процентного раствора смолы КФ-МТ с раствором реагента ОХА (при объемном соотношении 100 : 18):	
при 100°C , с	50 ± 10
при 20°C , ч	более 8

Технологическая схема приготовления и дозирования компонентов связующего на одном из предприятий приведена на рисунке. По этой схеме рабочий раствор реагента ОХА готовится в емкости с мешалкой 8, куда заливается из объемного мерника 3 горячая вода с температурой $50...60^{\circ}\text{C}$, и при работающей мешалке загружается предварительно взвешенный измельченный реагент ОХА. Перемешивание продолжается 40...50 мин. Приготовленный рабочий раствор реагента ОХА перекачивается по трубопроводу в расходную емкость 9 для связующего внутреннего слоя плит. Рабочая смесь КБЖ и реагента ОХА для связующего наружных слоев плит готовится тоже в емкости 8.

Одноаппаратная схема приготовления рабочих растворов реагента ОХА и лигносульфонатов делает невозможным контроль точности их приготовления для связующего внутреннего слоя по показателю преломления из-за неконтролируемых остатков КБЖ в емкости 8 и трубопроводах.

При проведении промышленных экспериментов отбирали по 3...5 плит в смену, выдерживали их в условиях предприятия в течение суток, а затем оценивали их свойства. Физико-механические показатели плит определяли в лаборатории предприятия, а выделение формальдегида по перфораторному методу - во ВНИИдрев. Для того чтобы корректно оценить эффективность применения реагента ОХА до начала и после окончания опытных работ, отбирали и анализировали свойства плит, изготовленных по существующей на предприятии технологии. Все результаты измерений обрабатывали методами математической статистики. Средние арифметические значения некоторых результатов измерений приведены в табл. 1, 2.



Технологическая схема приготовления и дозирования рабочих растворов компонентов связующих:

1,3 – объемные мерники воды, 2 – весы, 4 – емкость для хранения КФ-МТ-П, 5 – емкость для приготовления рабочего раствора КФ-МТ-П, 6,7 – расходные емкости рабочего раствора КФ-МТ-П, 8 – аппарат с мешалкой, 9 – расходная емкость реагента ОХА, 10 – фильтры, 11 – перекачивающие насосы, 12 – дозировочные насосы, 13 – ДКВ-1, 14 – расходная емкость рабочей смеси КБЖ и реагента ОХА

Таблица 1

Условия получения трехслойных древесно-стружечных плит

Условное обозначение плит	Температура плит пресса, °С	Выдержка плит в прессе, мин/мм	Вид ДСТП	Объем выпуска ДСТП, м ³	Расход смолы КФ-МТ (сухой остаток), кг/м ²	Тип, содержание ЛСТ, мас. % от КФ-МТ	Массовое соотношение хвойных и лиственных пород в стружке
1	155	0,35	контрольн.	625	84,5	-	10 : 90
2	155	0,35	опытная	596	81,5	-	10 : 90
3	170	0,37	контрольн.	316	84,9	КБЖ-10	10 : 90
4	170	0,37	опытная	315	81,2	КБЖ-10	10 : 90
5	160	0,35	контрольн.	1148	77,5	ЛША-10	2 : 98
6	160	0,35	опытная	1115	76,8	ЛША-10	2 : 98
7	165	0,34	контрольн.	114	-	ЛША-15	-
8	165	0,34	опытная	146	-	ЛША-15	-
9	170	0,43	контрольн.	950	73,0	ЛША-5	30 : 70
10	170	0,43	опытная	940	73,0	ЛША-5	30 : 70
11	150	0,46	контрольн.	350	73,5	ЛША-13	93 : 7
12	150	0,46	опытная	340	69,1	ЛША-13	93 : 7

Таблица 2

Свойства трехслойных древесно-стружечных плит

Условное обозначение плит	Плотность, кг/м^3	Выделение формальдегида из ДСтП на 2-е сутки после изготовления		Предел прочности при статическом изгибе	Предел прочности, МПа при разрыве перпендикулярно плите	Разбухание, мас. %
		мг/100г	мас. % от контрольной плиты			
1	771	32	100	22,7	0,50	22,8
2	747	17	53	23,0	0,49	25,6
3	759	40	100	26,8	0,50	16,0
4	732	24	60	24,2	0,50	16,6
5	790	66	100	18,1	0,40	18,1
6	778	46	70	18,0	0,41	18,4
7	710	39	100	17,3	0,45	13,7
8	660	26	67	19,5	0,34	14,8
9	690	36	100	18,0	0,64	18,8
10	710	24	67	18,0	0,64	17,6
11	680	128	100	20,3	0,64	10,9
12	700	92	72	18,7	0,66	10,4

Результаты опытно-промышленных работ показали, что применение реагента ОХА вместо хлористого аммония в составе связующих для внутреннего и промежуточных слоев плит приводит к снижению выделения из них формальдегида на 12... 36 мг/100 г через сутки после изготовления ДСтП. Этот эффект наблюдался на всех предприятиях, несмотря на их различия в оборудовании, режимах прессования, породном составе стружки, химическом составе связующих и других технологических факторах. При этом не отмечалось ухудшение физико-механических показателей плит, увеличение брака, технологических осложнений по сравнению с существующими на предприятиях технологиями.

Применение реагента ОХА позволяет получать ДСтП класса Е-2 на тех предприятиях, где освоено стабильное производство плит класса Е-3. На уровень выделения формальдегида существенное влияние оказывает поставщик (технология получения) смолы КФ-МТ.

Реагент ОХА обладает меньшей коррозионной активностью по отношению к сталям в сравнении с хлористым аммонием. Так, скорость коррозии стали Ст.3 в динамических условиях в растворе хлористого аммония составляет 0,83, а в растворе реагента ОХА — 0,56 мм/год.

Таким образом, результаты опытно-промышленных работ подтвердили результаты лабораторных исследований и показали, что реагент ОХА может быть использован для производства ДСтП с пониженным уровнем выделения формальдегида без существенных изменений технологии и дополнительных затрат.

УДК 674.815-41

В.Г.Дедюхин, С.Г.Гордеева
(Уральский лесотехнический институт)

СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ С РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТЬЮ

Известно, что существует зависимость физико-механических свойств от плотности.

В лабораториях и особенно на производстве при одних и тех же условиях прессования разность в плотности материала ДСП доходит до 50 кг/м^3 и более. Это дает значительную систематическую ошибку при определении физико-механических свойств ДСП, которую необходимо учитывать и исключать при анализе результатов измерений, например, введением поправок на плотность плиты.

Пересчет полученных данных по физико-механическим свойствам, учитывающий разность плотностей, можно производить различными способами. Можно приводить полученные показатели физико-механических свойств к единой плотности, например, к средней плотности плит выпускаемой марки ДСП или к средней плотности плит, выпускаемых на данном предприятии.

В работах ЦНИИФ предлагается производить пересчет показателей качества анализируемых партий, приводя их к единой плотности 700 кг/м^3 , по формулам:

$$\sigma_{и.700} = \frac{\sigma_{и.ф}}{0,0036\rho_f - 1,5}; \quad (1)$$

$$\sigma_{р.700} = \frac{\sigma_{р.ф}}{0,00197\rho_f - 0,38}; \quad (2)$$

$$\Delta S_{700} = \frac{\Delta S_{ф}}{0,00079\rho_f + 0,447}; \quad (3)$$

где $\sigma_{и.700}$; $\sigma_{р.700}$; ΔS_{700} — прочность при изгибе, растяжении и разбухание, которые были бы, если бы плотность образцов была равной 700 кг/м^3 , $\sigma_{и.ф}$; $\sigma_{р.ф}$; $\Delta S_{ф}$; ρ_f — прочность при изгибе, растяжении, разбухание и плотность фактические.

В работах [1,2] приводится методика пересчета полученных данных, заключающаяся в том, что, зная фактически полученную плотность и ту, к которой необходимо привести, по номограмме находят коэффициент и делят фактически полученное значение показателя качества на этот коэффициент.

Анализ многочисленных данных по зависимости свойств ДСП от плотности позволил сделать предположение о прямолинейном характере этой зависимости в диапазоне плотностей 600...800 кг/м³.

Ниже приведены уравнения (4)...(7) зависимости прочности при изгибе $\sigma_{\text{и}}$ (МПа), разбухания ΔS (%), водопоглощения B (%) и выделения формальдегида Φ (мг/100 г) от плотности ρ (кг/м³) ДСП, полученные обработкой методом наименьших квадратов результатов лабораторных исследований, а также данных ряда заводских лабораторий, производящих анализ качества выпускаемых плит. Водопоглощение и разбухание приведены для плит с добавкой парафина.

$$\sigma_{\text{и}} = 0,052 - 18,4; \quad (4)$$

$$\Delta S = 21,6 - 0,02; \quad (5)$$

$$B = 113,38 - 0,113; \quad (6)$$

$$\Phi = 67,84 - 0,0676. \quad (7)$$

На рис.1 графически показаны эти зависимости.

Таким образом, зная зависимости между показателями свойств и плотностью и определив фактическое значение плотности, можно по уравнению (8) рассчитать, каким будет любой из этих показателей при другой плотности материала плит:

$$\Pi_{\text{п}} = \Pi_{\text{ф}} + K(\rho_{\text{ф}} - \rho_{\text{п}}), \quad (8)$$

где Π — показатель качества, приведенный к необходимой плотности $\rho_{\text{п}}$, $\Pi_{\text{ф}}$ — показатель качества фактический, K — коэффициент, $\rho_{\text{ф}}$ — фактическая плотность.

При этом делается допущение, что характер зависимости свойств от плотности сравниваемых партий идентичен характеру зависимости, описанному уравнениями (4)...(7) и изображенному на рис.1.

Таким образом, приведя значения показателей качества к единой плотности и тем самым исключив влияние разности в плотности, их можно сравнивать между собой. Но не обязательно оба показателя качества (контрольной и опытной партии) приводить к единой плотности, а достаточно один показатель (опытной партии) привести по плотности к показателю контрольной партии. После этого их можно сравнивать как партии с одинаковой плотностью, равной контрольной. Для этого можно пользоваться уравнениями (9), (10).

$$P_{ок} = P_0 + K(\rho_0 - \rho_k), \quad (9)$$

$$\frac{P_{ок}}{P_k} = \frac{P_0 + K(\rho_0 - \rho_k)}{P_k}, \quad (10)$$

где $P_{ок}$ – показатель опытной партии, приведенной по плотности к контрольной, P_0 – показатель опытной партии, P_k – показатель контрольной партии, ρ_0 – плотность опытной партии, ρ_k – плотность контрольной партии.

Ниже приводятся формулы (11)...(14) для пересчета показателей качества плит опытной партии по плотности к контрольной:

$$B_{и.ок} = B_{и.0} - 0,052(\rho_0 - \rho_k); \quad (11)$$

$$S_{ок} = S_0 + 0,02(\rho_0 - \rho_k); \quad (12)$$

$$B_{ок} = B_0 + 0,113(\rho_0 - \rho_k); \quad (13)$$

$$\Phi_{ок} = \Phi_0 + 0,0676(\rho_0 - \rho_k). \quad (14)$$

Три из рассматриваемых показателей качества ($B_{и}, S, B$) гостированы, и методики их определения широко известны.

Содержание и выделение формальдегида являются одними из важных показателей качества ДСП и определяются различными методами: перфораторным, газоаналитическим, WKI и др. На рис.2 показаны зависимости выделения формальдегида, определяемого методом WKI , от плотности материала плит, полу-

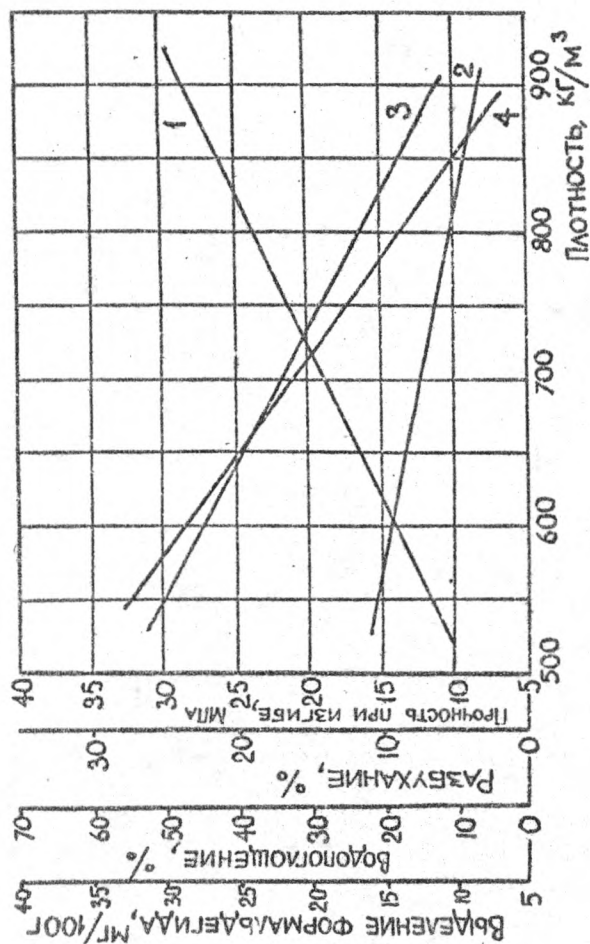


Рис.1. Зависимость свойств ДСП от их плотности: 1 - прочность при изгибе, 2 - выделение формальдегида, 3 - разбухание, 4 - водопоглощение.

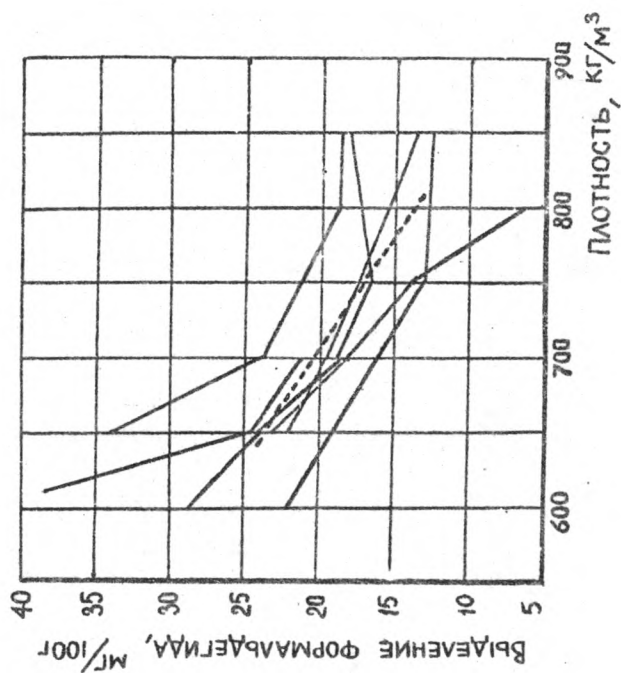


Рис.2. Зависимость выделения формальдегида от плотности ДСП

ченные при исследованиях в различное время и на различных исходных материалах (партия смолы, отвердителя) и при различных режимах прессования. Из всех графиков зависимости видно, что с увеличением плотности материала выделение формальдегида из плит уменьшается. В результате статистической обработки всех имеющихся данных получена обобщающая прямая (изображена пунктиром).

Зависимость выделения формальдегида от плотности материала плит довольно существенна и не учитывать этого при исследованиях нельзя.

Сравним свойства отличающихся по плотности опытной и контрольной партий на примере выделения формальдегида.

Произведено прессование контрольных и опытных плит, отличающихся от контрольных тем, что в опытной партии в качестве отвердителя смолы КФ-МТ вместо хлористого аммония использован реагент ОХА. Предполагалось, что в опытной партии выделение формальдегида будет меньше. В результате определения плотности и выделения формальдегида в контрольной и опытной плитах получили средние арифметические значения: $\rho_K = 748 \text{ кг/м}^3$, $\rho_0 = 705 \text{ кг/м}^3$, $\Phi_K = 8,35 \text{ мг/100 г}$, $\Phi_0 = 9,5 \text{ мг/100 г}$.

Как видно, фактическое выделение формальдегида, без учета разности плотностей, в опытной партии больше, чем в контрольной.

По формуле (14) рассчитываем, какое было бы выделение формальдегида в опытной партии, если бы ее плотность была равной плотности контрольной партии:

$$\Phi_{\text{ок}} = \Phi_0 + 0,0676 (\rho_0 - \rho_K) = 9,5 + 0,0676(705 - 748) = 6,6.$$

Из расчета следует, что выделение формальдегида из опытной партии (с учетом разности плотностей) меньше (6,6) и составляет $\Phi_{\text{ок}}/\Phi_K = 6,6 / 9,5 = 0,695$ от контрольной партии плит. Следовательно, замена хлористого аммония на реагент ОХА целесообразна.

Аналогичным образом проводится сравнение и других показателей качества плит различных партий с учетом разности их плотностей.

Таким образом, предложена методика расчета, позволяющая сравнивать партии или серии образцов ДСП с различной плотностью по физико-механическим свойствам и выделению формальдегида.

Литература

1. Поташев О.Е., Лапшин Ю.Г. Механика древесных плит. М., 1982. 152 с.
2. Шварцман Г.М., Шедро Д.А. Производство древесно-стружечных плит. М., 1987. 319 с.

УДК 674.815-41

В.В.Васильев, Б.В.Рошмаков,
Е.Е.Комарова, Л.Н.Никанорова
(Ленинградская лесотехническая академия)

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ НА ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ВЫДЕЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Древесно-стружечные плиты в процессе эксплуатации выделяют формальдегид в количествах, превышающих установленные Минздравом нормы. Количество выделяющегося из плит формальдегида в значительной мере зависит от ряда технологических факторов их производства [1].

Учитывая многообразие технологических факторов, оказывающих влияние на формирование свойств ДСтП, провели исследование, направленное на выявление главных факторов, решающим образом изменяющих выделение формальдегида из готовых плит.

Исследование провели путем постановки отсеивающего эксперимента методом "случайного баланса" [2]. Перечень исследуемых факторов и уровни их варьирования представлены в табл.1. Основной уровень исследуемых факторов установили на оптимальных или близких к ним значениях, принятых в производстве ДСтП. Значения фактора "продолжительность прессования" установили по результатам предварительного эксперимента, в ходе которого прессовали плиты при наименее благоприятных условиях — высокой плотности плиты и влажности стружки, максимальном содержании связующего во внутреннем слое и минимальной температуре (опыт 16, табл.2). В ходе этого исследования установили, что минимальная продолжительность прессования составляет 0,35 мин/мм толщины готовой плиты. В связи с этим для всех опытов определили диапазон фактора "продолжительность прессования" от 0,35 до 0,55 мин/мм.

Таблица 1

Переменные факторы и уровни их варьирования

Факторы	Код	Уровни		
		основной (о)	верхний (+)	нижний (-)
Плотность плиты, кг/м ³	X ₁	700	800	600
Доля наружных слоев в общем объеме плиты, %	X ₂	35	50	20
Количество связующего в слоях, %:				
наружных	X ₃	12,5	15	10
внутреннем	X ₄	8	10	6
Концентрация связующе- го, %	X ₅	55	60	50
Влажность стружки сло- ев, %:				
наружных	X ₆	4	6	2
внутреннего	X ₇	3	5	1
Количество отвердителя в слоях, %:				
наружных	X ₈	1,0	1,5	0,5
внутреннем	X ₉	2,0	3,0	1,0
Продолжительность прес- сования, мин/мм	X ₁₀	0,45	0,55	0,35
Температура прессова- ния, °С	X ₁₁	170	140	200

Для изготовления плит применяли карбамидоформальдегид-
ную смолу марки КФ-МТ. Смола имела следующие характерис-
тики: сухой остаток - 66%, содержание метилольных групп -

– 17%, содержание свободного формальдегида – 0,32%, время желатинизации при 100°C с 1% NH_4Cl – 67,7 с.

Изготавливали трехслойные древесно-стружечные плиты. Стружку получали из березовых чураков на дисковом стружечном станке, затем проводили дополнительное измельчение ее в молотковой дробилке. Для наружных слоев использовали частицы, прошедшие через сито с размером отверстий 2х2 мм, для внутреннего – частицы фракции 6/2. Стружку сушили до требуемой в соответствии с условиями опыта влажности. Связующее готовили путем смешивания смолы концентрацией 66%, воды для доведения смолы до нужной концентрации и отвердителя в виде 20-процентного раствора хлористого аммония. Связующее наносили на стружку методом пневматического распыления. Прессовали плиты размером 400х400х16 мм при удельном давлении 2,0 МПа. Матрица планирования эксперимента представлена в табл.2.

Определяли физико-механические свойства плит и выделение из них формальдегида. Определение выделяющегося из плит формальдегида проводили эмиссионным термогидролитическим методом на образцах размером 90х45х16 мм, которые помещали в стеклянные банки емкостью 1000 мл с 35 мл дистиллированной воды. Банки с образцами выдерживали в термощкафу при 60°C в течение 4 ч. Затем охлаждали до комнатной температуры в течение часа. Воду с поглощенным формальдегидом сливали в мерную колбу вместимостью 50 мл, ополаскивали банку 15 мл дистиллированной воды, которую также сливали в мерную колбу. Формальдегид определяли фотоколориметрическим методом с использованием ацетилацетона.

Результаты определения физико-механических свойств ДСтП представлены в табл.2. Обработку результатов с целью выявления значимых факторов, оказывающих решающее влияние на формирование изучаемого параметра, проводили путем построения диаграмм рассеяния [2]. Качественную оценку факторов проводили визуально по разности медиан и по числу выделившихся точек. Для количественной оценки эффектов выделенных факторов составляли таблицы с двумя входами. Для оценки значимости эффектов рассчитывали критерий Стьюдента и сравнивали его с табличным.

Таблица 2
Матрица планирования и результаты эксперимента

Номер опыта	Ф а к т о р ы											Проч- ность при стати- ческом изгибе, МПа	Разбуха- ние по толщине, %	Водо- погло- щение, %	Выделение CH_4 , мг/100г ДСГП , после изготовле- ния плит через	
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8	X_9	X_{10}	X_{11}				2 недели	4 недели
1	-	-	+	+	+	-	+	-	+	-	+	26,9	25,0	91,9	21,0	17,2
2	+	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	36,3	32,1	63,3	23,0	18,0
3	-	+	-	+	+	-	+	+	+	+	+	23,4	32,1	99,6	13,9	18,0
4	+	+	+	+	-	+	+	+	-	+	+	41,0	28,3	52,9	16,6	22,3
5	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	20,5	42,2	122,0	19,0	16,0
6	+	-	+	-	+	+	+	-	+	+	+	34,8	51,8	85,7	6,3	9,1
7	-	+	+	-	-	+	+	-	+	+	-	22,5	28,3	94,0	27,0	26,2
8	+	+	-	-	-	-	+	+	-	+	+	32,6	55,4	87,6	14,1	13,4
9	-	-	+	-	-	+	-	-	-	+	+	18,9	38,5	109,0	14,2	11,0
10	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	32,1	55,2	93,5	14,8	16,0
11	-	+	+	-	+	-	+	-	+	-	-	17,4	35,6	120,3	23,3	28,4
12	-	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	34,8	44,8	70,1	22,4	22,6
13	-	-	-	+	+	-	+	-	-	+	+	23,6	28,8	91,3	11,5	10,9
14	+	-	+	+	-	-	+	+	+	-	+	20,7	27,3	55,0	11,6	11,0
15	-	+	+	+	+	-	+	+	+	+	-	27,2	21,3	82,3	28,9	28,7
16	+	+	-	+	+	+	+	+	-	-	-	33,3	24,7	56,1	18,5	14,0

Учитывая, что аналогичные исследования по выявлению технологических факторов, влияющих на физико-механические свойства плит с близкими уровнями варьирования переменных, были проведены ранее другими авторами [3], мы не приводим здесь процедуру обработки данных. Результаты нужны нам для подтверждения надежности проведенного исследования по оценке токсичности древесно-стружечных плит.

Математическая обработка данных показала, что на прочность плит при статическом изгибе основное влияние в исследованных диапазонах изменения переменных оказывают плотность плиты (значение коэффициента уравнения регрессии +6,7), содержание смолы во внутреннем (+2,6) и в наружных (+1,9) слоях.

На разбухание по толщине решающее влияние оказывают изменение плотности плиты (+4,2), содержания смолы во внутреннем (-8,2) и наружных (-2,4) слоях, температуры прессования (+3,1) и влажности стружки внутреннего слоя (-1,9).

На водопоглощение плит влияют плотность плиты (-15,5), содержание смолы во внутреннем (-12,0) и наружных (-5,8) слоях и температура прессования (+3,1). Полученные закономерности полностью согласуются с известными [3].

Выделение формальдегида определяли через две и четыре недели после их изготовления (см. табл. 2). Полученные данные показывают, что выделение формальдегида из готовых плит в значительной мере зависит от изменения технологических факторов их изготовления.

По результатам экспериментов (см. табл. 2) построили диаграммы рассеяния, показывающие влияние технологических факторов на выделение формальдегида из плит (рис. 1, 2).

После анализа диаграмм эффекты факторов X_{11} и X_1 были признаны существенно влияющими на выделение формальдегида как через 2, так и через 4 недели после изготовления плит. В результате расчетов получили следующие значения эффектов факторов, влияющих на количество формальдегида, выделяющегося через две недели: $\Delta X_{11} = -9,4$.

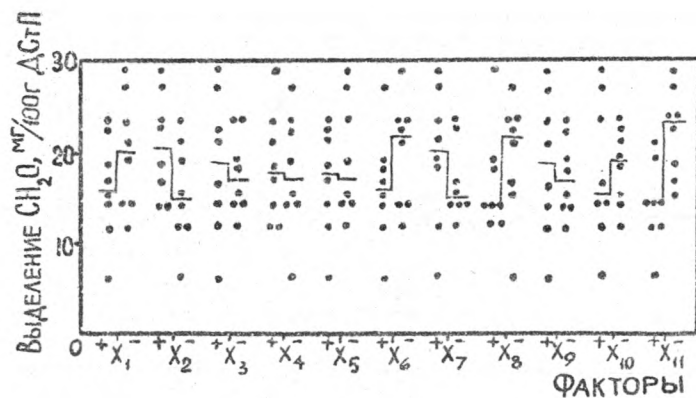


Рис.1 Диаграмма рассеяния результатов экспериментов влияния технологических факторов на выделение формальдегида из ДСтП через две недели после их изготовления

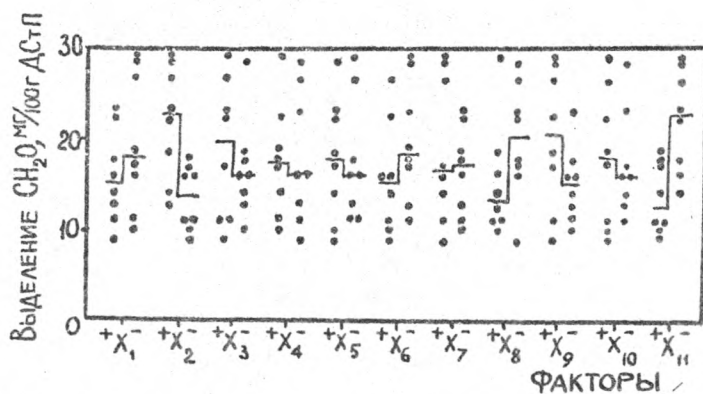


Рис.2 Диаграмма рассеяния результатов экспериментов влияния технологических факторов на выделение формальдегида из ДСтП через 4 недели после их изготовления

$\Delta X_1 = -6,3$; и через 4 недели : $\Delta X_{11} = -10,2$,
 $\Delta X_1 = -6,3$. Проверка статистической значимости показала, что все эффекты выделенных факторов значимы с 5-процентным уровнем.

На втором этапе обработки результатов исключили влияние выделенных факторов. С этой целью провели корректировку результатов экспериментов, в ходе которой вычитали значения ΔX_{11} и ΔX_1 из всех значений Y , для которых факторы X_{11} и X_1 находятся на верхнем уровне (+1). После корректировки результатов снова построили диаграммы рассеяния.

Анализ новых диаграмм позволил выделить эффект фактора X_6 . Расчеты показали, что его влияние на выделение формальдегида через две недели после изготовления плит равен

$\Delta X_6 = -3,9$, а через 4 недели $\Delta X_6 = -3,6$. На выделение формальдегида через 4 недели оказывает влияние и фактор X_9 с эффектом $\Delta X_9 = +3,1$. Выделенные эффекты

ΔX_6 и ΔX_9 значимы с 20-процентным уровнем.

На третьем этапе обработки результатов снова произвели корректировку данных и вновь построили диаграммы рассеяния. Анализ диаграмм показал, что величина эффектов всех оставшихся факторов не превышает ошибки опыта, поэтому их влияние отнесли к "шумовому полю" и на этом закончили обработку результатов эксперимента.

Таким образом, методом "случайного баланса" определили технологические факторы, оказывающие наиболее существенное влияние на количество формальдегида, выделяющегося из плит через 2 и 4 недели после их изготовления, а также значения коэффициентов уравнений регрессии, по величине которых можно судить о степени влияния фактора на исследуемый параметр (табл.3).

Результаты испытания древесно-стружечных плит показали, что выделение формальдегида из плит через 2 и 4 недели после их изготовления зависит от одних и тех же технологических факторов. Наиболее значительное влияние в исследованном диапазоне переменных оказывает температура прессования плит (фактор X_{11}). Об этом говорит максимальная по абсолютному значению величина коэффициента регрессии: -4,70 для плит,

Таблица 3
Факторы, выделенные по результатам отсеивающего эксперимента

Исследуемый параметр	Факторы	Оценка коэффициента регрессии
Количество формальдегида, выделяющегося из ДСтП через 2 недели после изготовления плит	X_{11} - температура прессования	-4,70
	X_1 - плотность плиты	-3,15
	X_6 - влажность стружки наружных слоев	-1,95
Количество формальдегида, выделяющегося из ДСтП через 4 недели после изготовления плит	X_{11} - температура прессования	-5,10
	X_1 - плотность плиты	-3,15
	X_6 - влажность стружки наружных слоев	-1,80
	X_9 - количество отвердителя во внутреннем слое	+1,55

испытанных через две недели после их изготовления, и -5,10 - через 4 недели. Отрицательный знак коэффициентов указывает на то, что при повышении температуры прессования выделение формальдегида из плит снижается. Вторым по оказываемому влиянию технологическим фактором является плотность плиты (фактор X_1). Знак коэффициентов этого фактора указывает, что выделение формальдегида из единицы массы плиты понижается с увеличением плотности плиты от 600 до 800 кг/м³. Два этих фактора - температура прессования и плотность плиты - оказывают основное влияние на токсичность готовых плит. Оба они выделены достаточно надежно с вероятностью 0,95.

Меньшее влияние и значимость имеют два других выделенных фактора: X_6 - влажность стружки наружных слоев плиты и X_9 - количество отвердителя в связующем внутреннем слоя плиты, причем последний фактор выделен только при испытании

плит через 4 недели после их изготовления. Знаки коэффициентов факторов X_6 и X_9 указывают на то, что снижение выделения формальдегида из плит наблюдается при повышении влажности стружки наружных слоев от 2 до 6% и понижении содержания отвердителя NH_4Cl в связующем внутреннего слоя от 3 до 1%.

Интересным результатом проведенного отсеивающего эксперимента является незначимость факторов "содержание связующего" на выделение формальдегида из древесно-стружечных плит.

Полученные нами закономерности позволяют предположить, что на выделение формальдегида из готовых плит значительное влияние оказывают процессы, протекающие при горячем прессовании древесно-стружечных плит, и структурные характеристики плиты. Вероятно, из готовых плит в начальный период их эксплуатации в основном выделяется формальдегид, оставшийся в плите после прессования. Количество формальдегида, адсорбированного компонентами плиты, в значительной степени зависит от температуры, при которой происходит адсорбция, причем повышение температуры прессования приводит к снижению адсорбированного формальдегида.

Снижение количества адсорбированного формальдегида будет наблюдаться также при уплотнении древесных частиц плиты, так как уменьшается пористость древесины. Повышая плотность ДСтП, мы снижаем пористость древесных частиц и уменьшаем их адсорбционную способность. Повышение влажности частиц наружного слоя способствует лучшему уплотнению их при последующем горячем прессовании. Кроме того, повышение плотности плиты и особенно наружных ее слоев замедляет процесс диффузии формальдегида в окружающую атмосферу.

Выделенные в ходе отсеивающего эксперимента факторы производства ДСтП будут исследованы в последующих опытах по оптимизации технологии изготовления плит с минимальным выделением формальдегида.

Литература

1. Щедро Д.А., Семеновская Ю.Г. О выделении формальдегида из древесно-стружечных плит//Деревообрабатывающая промышленность. 1985. № 6. С.8-10.
2. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: Учеб.пособие для студентов химико-технологических специальностей вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М., 1985. 327 с.
3. Рощмаков Б.В., Эльберт А.А., Солечник Н.Я. Определение оптимальных условий получения древесно-стружечных плит с улучшенными гидрофобными свойствами//Изв.вузов. Лесной журнал, 1974. № 5, С.117-122.

УДК 674.815-41:630.8-12.7

Л.А.Шиповаленко, Ю.И.Ветошкин
(Уральский лесотехнический институт)

ОЦЕНКА НАПРЯЖЕННОГО И ДЕФОРМАТИВНОГО СОСТОЯНИЙ ТРЕХСЛОЙНЫХ ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

В действующем стандарте (ГОСТ 10632-77) предел прочности при статическом изгибе для древесно-стружечных плит дифференцирован в зависимости от их толщины. С уменьшением толщины требования к прочности на изгиб повышаются [1]. Для определения области применения и качества древесно-стружечных плит необходимо знать физико-механические показатели полученных плит непосредственно в технологическом процессе.

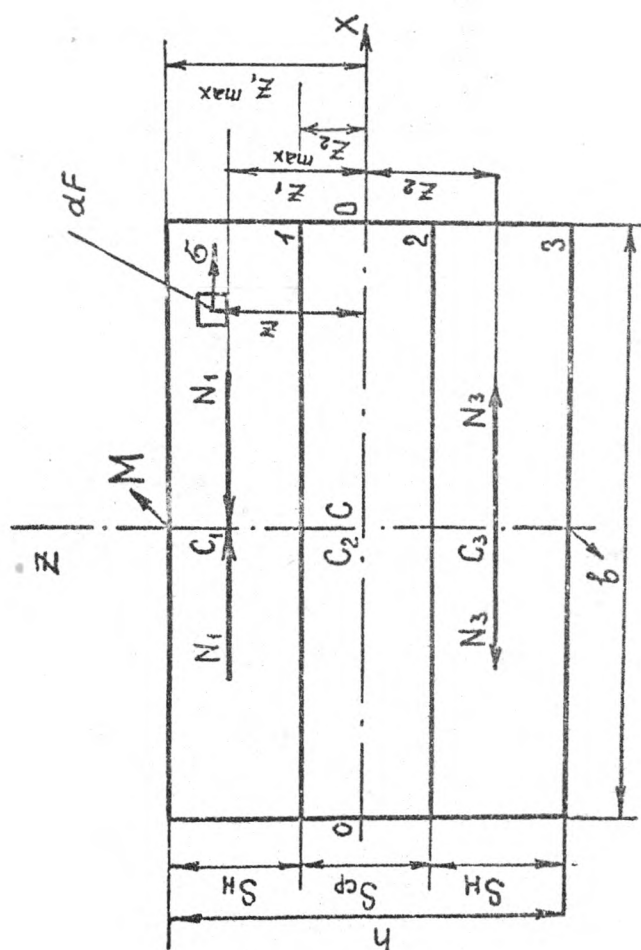
В работе рассмотрены теоретические вопросы по определению напряженного и деформативного состояний трехслойных плит при действии изгибающих моментов (рисунок).

Пусть на плиту из двух одинаковых наружных и среднего слоев действует общий момент M . Конструкция древесно-стружечных плит позволяет при расчете предположить, что слои соединены так, что обеспечивается их совместная работа. Тогда в пределах упругой деформации применима гипотеза плоских сечений. Поэтому закон распределения удлинений и укорочений по высоте линеен.

Условия равновесия двух наружных и среднего слоев плиты под действием нормальных напряжений и изгибающего момента выражаются в следующем: сумма сжимающих напряжений равна сумме растягивающих и сумма моментов внутренних сил относительно нейтральной оси равна изгибающему моменту.

Элементарная нормальная сила, действующая на площадке dF , равна:

$$dN = \sigma dF. \quad (1)$$



Расчётная схема

Учитывая, что слои плиты испытывают при изгибе только простое растяжение или сжатие, для распределения упругих сил по сечению можно применить закон Гука:

$$\sigma = \frac{EZ}{\rho} \quad (2)$$

Подставив (2) в выражение (1), имеем:

$$dN = \frac{EZ}{\rho} dF, \quad (3)$$

где E – модуль упругости слоев плиты,

Z – расстояние от центра площадки dF до нейтрального слоя,

ρ – радиус кривизны слоев плиты.

Окончательно нормальную силу, действующую в растянутой или сжатой зоне плиты, с учетом (3) определим по формуле:

$$N = \int_F \frac{EZ}{\rho} dF = \frac{EZ F}{\rho}. \quad (4)$$

Для сжатого верхнего слоя плиты, учитывая (4), имеем:

$$N_1 = \frac{E_1 Z_1 F_1}{\rho}, \quad (5)$$

где $Z_1 = \frac{S_H + S_{CP}}{2}$ – расстояние от центра тяжести верхнего наружного слоя плиты до нейтрального слоя плиты,

S_H – толщина наружного слоя плиты,

S_{CP} – толщина среднего слоя плиты,

E_1 – модуль упругости верхнего наружного слоя плиты,

F_1 – площадь поперечного сечения верхнего наружного слоя плиты.

Для растянутого нижнего слоя плиты, учитывая (4), имеем:

$$N_3 = \frac{E_3 Z_3 F_3}{\rho}, \quad (6)$$

где $Z_3 = \frac{S_H + S_{CP}}{2}$ — расстояние от центра тяжести нижнего наружного слоя плиты до нейтрального слоя плиты,

E_3 — модуль упругости нижнего наружного слоя плиты,

F_3 — площадь поперечного сечения нижнего наружного слоя плиты.

Так как верхний и нижний наружные слои сечения симметричны относительно среднего слоя, имеют одинаковые геометрические размеры, механические характеристики и силы упругости, действующие в сечении, должны на основании условия равновесия давать только момент, равный внешнему моменту, то $\sum X = 0$.

При этом силы упругости среднего слоя взаимно уравновешены.

Отсюда $N_1 - N_3 = 0$. (7)

Преобразовав (7) с учётом (5) и (6) и заметив, что $N_1 = N_3$ и радиусы кривизны одинаковы, имеем:

$$E_1 Z_1 F_1 - E_1 Z_1 F_1 = 0. \quad (8)$$

По основной формуле теории изгиба имеем [2]:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{M}{2E_1 J_1 + 2E_2 J_2}, \quad (9)$$

где $J_1 = \frac{b S_H^3}{12} + F_1 Z_1^2$ — момент инерции сечения наружного слоя плиты относительно нейтральной оси,

$J_2 = \frac{b S_{CP}^3}{12}$ — центральный момент инерции сечения среднего слоя плиты относительно центральной оси.

Напряжённое состояние наружных слоев плиты с учетом (2)

и $n = \frac{E_1}{E_2}$ определим по формуле

$$\sigma_{1,3}^{\max} = \frac{M E_1 Z_1^{\max}}{2 E_1 J_1 + E_2 J_2} = \frac{M n Z_1^{\max}}{2 n J_1 + J_2}, \quad (10)$$

где $z_1^{\max} = \frac{h}{2} = S_n + \frac{S_{cp}}{2}$ — расстояние от нейтрального слоя сечения до максимально удаленных волокон наружного слоя плиты,

$2nJ_1 + J_2$ — приведенный момент инерции сечения к среднему слою, под-
считывается относительно
нейтрального слоя сечения,

h — толщина плиты.

Прочность всей плиты определяется по пределу прочности при статическом изгибе по формуле (1.0).

Напряженное состояние среднего слоя плиты с учетом (2) определим по формуле

$$\sigma_2^{\max} = \frac{ME_2 z_2^{\max}}{2E_1 J_1 + E_2 J_2} = \frac{M z_2^{\max}}{2n J_1 + J_2}, \quad (11)$$

где $z_2^{\max} = \frac{S_{cp}}{2}$ — расстояние от нейтрального слоя сечения до максимально удаленных волокон среднего слоя плиты.

Для случая действия сосредоточенной силы в середине пролета деформированное состояние определим по величине прогиба в середине по формуле

$$f = \frac{Pl^3}{48(2nJ_1 + J_2)E_2}, \quad (12)$$

где P — сосредоточенная сила в середине пролета,

l — расстояние между опорами.

Напряженное состояние плиты определим по формулам (1.0), (11), где значение момента определяется по формуле

$$M^{\max} = \frac{Pl}{4}. \quad (13)$$

Таким образом, установлено, что напряженное и деформированное состояние слоев в трехслойной плите оценивается по введенным формулам (1.0)...(1.3).

Пример. Для трехслойных древесно-стружечных плит имеем:
 $\sigma_{нп} = 7,8; 20,7$ МПа при нагрузке $R_{max} = 3,8$ Н,
 $E_1 = 3000$ МПа, $E_2 = 1000$ МПа, $\ell = 5$ см, $n = 1,7$ см,
 $\delta = 0,7$ г/см³, $W = 7\%$, $S_H = 5$ мм, $S_{ср} = 7$ мм,
 $f_{(10)} = 0,05$ см, $n = \frac{E_1}{E_2} = 3$, $\ell = 24$ см.

По формуле (9) имеем:

$$J_1 = \frac{5 \cdot 0,5^3}{12} + 5 \cdot 0,5 \cdot (0,35 + 0,25)^2 = 0,952 \text{ см}^4$$

$$J_2 = \frac{5 \cdot 0,7^3}{12} = 0,143 \text{ см}^4$$

По формуле (13) имеем максимальный изгибающий момент при нагрузках соответственно 30 и 80 кг,

$$M_{(30)}^{max} = \frac{30 \cdot 24}{4} = 180 \text{ кг} \cdot \text{см} \quad M_{(80)}^{max} = \frac{80 \cdot 24}{4} = 480 \text{ кг} \cdot \text{см}.$$

По формуле (10) имеем максимальные напряжения для наружных слоев соответственно при нагрузках 30 и 80 кг:

$$\sigma_{1,3(30)}^{max} = \frac{180 \cdot 3 \cdot \frac{1,7}{2}}{2 \cdot 3 \cdot 0,952 + 0,143} = \pm 78 \text{ кг/см}^2 = \pm 7,8 \text{ МПа},$$

$$\sigma_{1,3(80)}^{max} = \frac{480 \cdot 3 \cdot \frac{1,7}{2}}{2 \cdot 3 \cdot 0,952 + 0,143} = \pm 207 \text{ кг/см}^2 = \pm 20,7 \text{ МПа},$$

По формуле (11) имеем максимальные напряжения для внутреннего слоя соответственно при нагрузках 30 и 80 кг:

$$\sigma_{2(30)}^{max} = \frac{180 \cdot \frac{0,7}{2}}{2 \cdot 3 \cdot 0,952 + 0,143} = \pm 11 \text{ кг/см}^2 = \pm 1,1 \text{ МПа},$$

$$\sigma_{2(80)}^{max} = \frac{480 \cdot \frac{0,7}{2}}{2 \cdot 3 \cdot 0,952 + 0,143} = \pm 29 \text{ кг/см}^2 = \pm 2,9 \text{ МПа}.$$

По формуле (12) при нагрузке 10 кг имеем:

$$f = \frac{10 \cdot 24^3}{48(2 \cdot 3 \cdot 0,952 + 0,143) 10000} = 0,049 \text{ см}.$$

Полученные данные можно сравнить с данными ГОСТ 10632-77. Если механические характеристики плит не соответствуют стандартным, необходимо воздействовать на параметры технологического процесса с целью увеличения прочности и уменьшения деформативности трехслойных древесно-стружечных плит.

Выводы

1. Данным способом можно сделать оценку напряженного и деформированного состояния трехслойных плит в технологическом потоке при их производстве.
2. Контроль напряженного состояния плит позволяет прогнозировать получение плит с заданными механическими свойствами и изменять эти свойства в процессе прессования.

Литература

1. Отлев И.А., Штейнберг Ц.Б. Справочник по древесно-стружечным плитам. М. 1983. 240 с.
2. Феодосьев В.И. Сопротивление материалов. М. 1984. 360 с.

УДК 674.815-41

А.Г.Гороховский, М.Д.Бабина,
М.Н.Тютин, Л.П.Голубева
(Уральский лесотехнический институт)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СМЕШИВАНИЯ СТРУЖКИ С ПОРОШКОВЫМ СВЯЗУЮЩИМ

Одной из важнейших задач промышленности по выпуску строительных материалов на ХП пятилетку является дальнейшее увеличение производства конструкционных древесных материалов, в частности, древесно-стружечных плит (ДСтП) повышенной водо- и атмосферостойкости. В последние годы подобные плиты изготавливаются обычно с применением феноло-

формальдегидной смолы СФЖ-3014. Однако повышенная стоимость и дефицитность фенольных смол не позволяют существенно увеличить выпуск водостойких ДСтП для строительства.

В связи с этим большой интерес представляет использование порошкообразных лигнофенолформальдегидных смол (ЛФФ), получаемых из водных растворов фенола и формальдегида (сточных вод предприятий химической промышленности) путем поликонденсации указанных компонентов в присутствии гидролизного лигнина и-солянокислого катализатора [1]. Данные связующие отличаются низким содержанием свободного фенола (менее 1%), а физико-механические показатели ДСтП, полученных на основе данной смолы, существенно выше, чем у аналогичных плит, полученных с применением смолы "Дюкомел Л-459" (Финляндия).

Однако при использовании порошкообразных связующих в производстве плит одной из важнейших технологических задач становится качественное смешивание стружки со связующим и фиксация последнего на древесных частицах. Обзор литературы [2...6] показывает, что в настоящее время не существует достаточно простого и эффективного способа смешивания стружки с порошкообразным связующим на стандартном оборудовании. Поэтому целью настоящего исследования является обоснование возможности использования скоростного смесителя для смешивания древесной стружки с ЛФФ.

Для достижения поставленной цели в ходе исследования решены следующие задачи.

1. Определено влияние продолжительности смешивания на фракционный состав стружки.
2. Определено влияние некоторых технологических факторов на степень отслаивания порошкообразной смолы от древесной стружки.
3. Установлены значения параметров рационального режима смешивания.
4. Определено влияние режима смешивания на качество плит.

При проведении экспериментов использовалась партия промышленной стружки влажностью $4 \pm 2\%$, применяемой для из-

готовления однослойных ДСтП строительного назначения. В качестве связующего использовалась ЛФФ с влажностью 19,7%, отвердителем служил уротропин, вводимый в количестве 18% от массы абсолютно сухой смолы.

Для смешивания стружки с ЛФФ использовался смеситель с частотой вращения 1000 мин^{-1} . Температура воды, подаваемой в рубашку смесителя, поддерживалась равной 80°C . Стружка и связующее вводились в смеситель после снятия с последнего крышки. Никаких фиксаторов связующего на стружке не применялось. Фракционирование стружки осуществлялось через набор сит на специальной виброустановке. При определении коэффициента отслаивания отсеиваемой от стружечной-клеевой массы экстрагировался ацетоном в аппарате Сокслета.

В ходе первого этапа исследования определялось влияние продолжительности смешивания на фракционный состав стружки. Результаты проведенных экспериментов позволили сделать следующие выводы:

- содержание средней фракции (размер ячеек сит 1,25... 2,8 мм) монотонно возрастает, достигая экстремума (26%) при времени смешивания 1,5 мин, далее убывает до 20%,
- в течение первых двух минут смешивания количество мелкой (0,25...0,315 мм) и крупной (более 4,0 мм) фракций соответственно растет и уменьшается наиболее интенсивно, асимптотически приближаясь к 6%,
- поскольку наиболее интенсивное измельчение стружки происходит в течение первых двух минут перемешивания, то, по-видимому, в этот период возможно достижение наилучшего контакта ЛФФ с древесными частицами.

Задачей второго этапа исследований было построение математической модели процесса смешивания с последующей ее минимизацией.

В качестве выходного параметра процесса был выбран коэффициент отслаивания ЛФФ, который определялся по формуле

$$Y = \frac{M_0}{M_3},$$

где Y – коэффициент отслаивания,
 M_0 – количество отслоившейся ЛФФ (абсолютно сухой), г
 M_3 – количество ЛФФ, загруженной в смеситель (абсолютно сухой), г.

В свою очередь, количество отслоившейся ЛФФ определялось по формуле

$$M_0 = \frac{M_{\Phi}(C_{\Phi} - C_g)ab}{K},$$

где M_{Φ} – масса абсолютно сухой фракции менее 0,25 мм, г,
 C_{Φ} – содержание экстрагируемых веществ во фракции менее 0,25 мм, % (определялось экспериментально),
 C_g – поправка, вводимая на экстрагированные древесные смолы, %,
 K – содержание фенолоформальдегидной смолы в ЛФФ, %,
 a – коэффициент просеивания ЛФФ через сито с размером ячеек 0,25 мм,
 b – коэффициент фракционирования.

С целью построения модели был реализован трехфакторный эксперимент типа $3^n - 1$. Факторы, включенные в матрицу планирования, и уровни их варьирования приведены в табл.1, матрица планирования и результаты ее реализации – в табл.2.

Линейная математическая модель, построенная в результате реализации клина, имеет вид

$$Y = 0,3473 + 0,1076\tau + 0,0007q + 0,0002t,$$

где τ – продолжительность смешивания, мин,
 q – количество связующего, %,
 t – температура загружаемой в смеситель стружки, °С.

Таблица 1

Переменные факторы, включенные в матрицу планирования, и уровни их варьирования

Ф а к т о р ы	Обозначение	Уровни варьирования		
		нижний "-1"	основной "0"	верхний "+1"
Продолжительность смешивания, мин	X_1	0,5	1,5	2,5
Количество связующего, %	X_2	10	14	18
Температура стружки, °C	X_3	80	100	120

Таблица 2

Матрица планирования эксперимента и результаты ее реализации

Номер опыта	Значения факторов			Выходной параметр
	X_1	X_2	X_3	
1	+	+	+	0,600
2	-	+	-	0,485
3	+	-	-	0,587
4	-	-	+	0,487

Оценка значимости коэффициентов показывает, что все коэффициенты значимы. Адекватность модели определить невозможно, так как количество основных опытов плана совпадает с количеством коэффициентов уравнения регрессии.

Анализ данной модели позволил установить рациональные значения параметров режима смешивания:

продолжительность смешивания, мин 0,5
 температура загружаемой в смеситель стружки, °C .. 80
 количество связующего, % 14

На заключительном этапе исследований были изготовлены ДСтП на основе ЛФФ с расчетной плотностью 650 кг/м^3 . При этом смешивание стружки со связующим производилось при значениях параметров режима, указанных выше.

Режим прессования плит был следующим:

продолжительность прессования, мин/мм.....	1,0
давление при прессовании, МПа.....	$1,3 \pm 0,1$
температура плит пресса, °С.....	160 ± 5

Физико-механические показатели полученных плит определялись по известным методикам [7] и имели следующие значения:

предел прочности при статическом изгибе, МПа ...	16,2
водопоглощение, %	38,6
разбухание, %	9,3

Таким образом, полученные древесно-стружечные плиты по своим физико-механическим показателям превосходят плиты марки П-2, выпускаемые отечественной промышленностью на основе карбамидоформальдегидных смол. Это свидетельствует о практической пригодности скоростных смесителей для производства ДСтП на основе порошкообразных ЛФФ.

Литература

1. Использование гидролизного лигнина в составе мало-токсичных связующих для древесно-стружечных плит строительного назначения/ Попова Г.И., Бабина М.Д., Белова Л.П. и др./ /Современное состояние и пути совершенствования качества древесных плит и пластиков: Тез.докл.науч.-техн.конф. Свердловск, 1984. С.32.
2. Дыскин И.М., Лаптев Ю.В., Цыпин Я.Н. Смешивание древесных частиц с порошкообразным связующим в шаровой мельнице/ / ВНИПИЭИлеспром. Плиты и фанера. 1977. № 10. С.12.
3. Применение порошкообразных связующих в производстве древесно-стружечных плит/ Агабабов С.П., Гольдберг И.М., Лапшин Ю.Г. и др./ / Деревообрабатывающая промышленность. 1978. № 2. С.4.

4. Коромыслова Т.С., Каменков С.Д., Гамова И.А. Использование порошкообразных смол в производстве древесных прессовочных масс//Технология древесных плит и пластиков: Межвуз.сб. Свердловск, 1982. С.91-96.

5. Пат.1234016 ФРГ, МКИ В 29J 5/00. Herstellung von Wetter und fechtigkeitsbeständigen Holzspanplatten/W. Bodenstein, U. Gotsmann (ФРГ); Cassella Farbwerke Mainkur Aktiengesell. Frankfurt (ФРГ). Заявлено 03.08.65; ОПУБЛ. 10.08.67.

6. Пат.3673020 США, МКИ В 29J 5/00. Process for the manufacture of particle boards utilizing a dry organic binder/ N.M. Jalgler (США). Заявлено 04.03.69; ОПУБЛ. 27.06.72.

7. Шварцман Г.М. Производство древесно-стружечных плит. М., 1977. 312 с.

УДК 674.815-41

А.А.Эльберт, Л.П.Коврижных, А.П.Штембах,
И.Ф.Козловский, Е.И.Сметанина, Е.А.Радкевич
(Ленинградская лесотехническая академия)

ПОВЫШЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ В КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОМ СВЯЗУЮЩЕМ ДЛЯ ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

Частичная замена карбамидоформальдегидной смолы на лигносульфонаты – вторичные продукты сульфитной варки целлюлозы – позволяет решить целый ряд проблем, наиболее важными из которых являются снижение токсичности связующего и плит на его основе, утилизация отходов целлюлозно-бумажного производства, увеличение выпуска плит на базе совмещенного связующего, снижение себестоимости продукции.

Многочисленные эксперименты по замещению части карбамидоформальдегидной смолы техническим лигносульфонатом показали необходимость его дополнительной обработки с целью увеличения реакционной способности лигносульфонового комплекса [1], иначе образуется лишь механическая смесь смолы и лигносульфоната, что приводит к снижению прочности и водостойкости плит.

На кафедре древесных пластиков и плит разработана композиция связующего на основе карбамидоформальдегидной смолы и технических лигносульфонатов, модифицированных персульфатом аммония [2], что позволяет вводить лигносульфонат в композицию в количестве более 20%. При этом связующее отличается высокими скоростью и степенью отверждения, а плиты на его основе имеют необходимую прочность и водостойкость. Эти результаты дают основание предполагать, что в присутствии персульфата аммония происходит совместное отверждение компонентов связующего.

Целью данной работы является изучение влияния персульфата аммония на свойства технических лигносульфонатов и смешанного связующего, содержащего карбамидоформальдегидную смолу и лигносульфонат.

Использовали технические лигносульфонаты на Ca-Na основании, концентрация сухих веществ 4,2%, pH 4 и 6,5. В раствор лигносульфоната добавляли персульфат аммония в виде 20-процентного водного раствора в количестве 6% от массы абсолютно сухого лигносульфоната. После этого образцы лигносульфоната высушивали, измельчали, подвергали термообработке при различных условиях и анализировали различными методами химического и физико-химического анализа. Функциональные группы в лигносульфонате определяли традиционными методами, принятыми в химии лигнина [3]. Известно, что под влиянием перекисных соединений протекают реакции окисления пропановых группировок макромолекул лигнина, реакции десульфирования и деметоксилирования. Вновь возникшие реакционные центры способны к дальнейшим превращениям [4, 5].

Исследования показали (табл.1), что в окисленных лигносульфонатах возрастает содержание общих кислых групп: карбоксильных, карбонильных и гидроксильных. Термообработка при температуре 160°C приводит к дальнейшему повышению содержания общих кислых групп в окисленном лигносульфонате и увеличению содержания сильнокислых (карбоксильных) групп. Одновременно протекает процесс десульфирования: содержание сульфогрупп снижается в два раза.

Таблица 1

Влияние температуры обработки на содержание кислых групп
в лигносульфонате (время обработки 5 мин)

Функциональные группы	Температура, °С	Содержание функциональных групп, мэкв/г	
		ЛС _{исх}	ЛС + 6%(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈
Общая кислотность	без обработки	3,93	4,30
	100	3,50	4,20
	160	4,60	7,11
Общие кислые	без обработки	0,088	0,465
	100	0,178	0,614
	160	0,298	0,711
Сильнокислые	без обработки	0,174	0,324
	100	0,282	0,363
	160	0,252	0,467
Сульфогруппы	без обработки	2,63	2,29
	100	2,56	1,80
	160	2,51	1,14

При введении персульфата аммония увеличивается количество гидроксильных групп как фенольных, так и алифатических (табл.2).

При термообработке количество фенольных гидроксильных групп снижается, видимо, за счет полимеризации окисленных фрагментов лигносульфонового комплекса и в 1,5 раза возрастает содержание карбоксильных групп.

Полученные данные свидетельствуют, что обработка лигносульфоната персульфатом аммония приводит к процессу десульфирования и увеличивает содержание реакционных групп (гидроксильных, карбоксильных и карбонильных), способствует взаимодействию с реакционными группами карбамидной смолы и формальдегидом.

При введении 30% лигносульфоната в композицию карбамидного связующего на основе смолы КФ-МТ происходит снижение содержания свободного формальдегида по сравнению с его содержанием в исходной смоле более чем в два раза. Так,

Таблица 2
Содержание функциональных групп в лигносульфонате

Лигно- сульфонат	Содержание гидроксильных групп, %						Содержание карбоксильных групп, %	
	общих		фенольных		алифатических		1	2
	1	2	1	2	1	2		
ЛС рН 4,5	11,98	11,77	9,98	10,92	2,00	0,85	0,78	1,13
ЛС рН 6,0	12,4	11,01	10,26	10,26	2,14	0,75	0,97	1,68
ЛС рН 6,0 ⁺ + 6% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	14,70	9,20	13,31	8,48	1,39	0,72	1,46	2,10

Примечание. 1 – исходное содержание, 2 – после термообработки при 160°C в течение 5 мин.

после отверждения в течение 5 мин при температуре 100°C содержание свободного формальдегида в связующем снизилось с 0,22 для контрольной смолы с 1% NH_4Cl до 0,09% для связующего с 30% лигносульфоната, что позволяет рассчитывать на снижение токсичности плит с совмещенным связующим.

Эксперименты показали, что использование персульфата аммония позволяет ввести в композицию до 30% технических лигносульфонатов взамен эквивалентного количества карбаминоформальдегидной смолы без ухудшения свойств связующего. Композиция имеет высокую скорость отверждения, необходимую водостойкость, хорошую клеящую способность. Жизнеспособность связующего можно регулировать величиной pH раствора лигносульфоната. Оптимальной является композиция, содержащая лигносульфонат в виде 42-процентного раствора с pH 6,5 и 6% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Была изготовлена опытная партия древесно-стружечных плит с совмещенным связующим: 80% КФ-МТ + 20% ЛС_{Ca-Na}⁺ + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 70% КФ-МТ + 30% ЛС_{Ca-Na}⁺ + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Показатели физико-механических свойств древесно-стружечных плит с совмещенным
Таблица 3
связующим

Содержа- ние лигно- сульфона- та, %	Свойства плит	Плот - ность, кг/м ³	Вариационно-статистические показатели					
			\bar{x}	S_x	V_{xi}	m	R_{xi}	R
20 30 0	Предел прочности при статическом изгибе, МПа	710	29,2	4,50	15,41	0,87	2,08	18,0
		700	32,3	5,03	15,57	0,97	3,00	23,0
		710	20,2	4,03	15,21	0,78	2,93	15,9
20	Предел прочности	710	0,45	0,15	33,11	0,06	13,55	0,39
30 0	при растяжении перпендикулярно поверхности, МПа	700	0,43	0,19	44,28	0,08	19,76	0,49
		710	0,33	0,14	32,93	0,06	13,41	0,40
20	Разбухание,	710	18,2	1,99	5,73	0,81	2,33	5,70
30	%	700	13,5	2,42	10,48	0,73	3,16	6,10
0		710	20,0	2,73	6,63	1,11	2,70	6,80
20	Водопоглощение,	710	72	2,28	3,24	0,93	1,32	5,90
30	%	700	69	6,08	7,93	1,83	2,38	15,50
0		710	70	6,03	7,58	2,46	3,09	16,8

\bar{x} - среднее арифметическое значение, S_x - среднеквадратичное отклонение,

V_{xi} - вариационный коэффициент, %, m - ошибка опыта,

R_{xi} - показатель точности, %, R - размах варьирования, R - объем выборки.

Использовали древесину березы. Были изготовлены однослойные плиты толщиной 16 мм при содержании связующего 13% от массы абсолютно сухой древесины. Условия прессования: температура – 160°C, максимальное давление – 1,8 МПа, продолжительность – 0,35 мин/мм. Древесно-стружечные плиты были испытаны стандартными методами. Результаты испытаний обработаны с помощью метода математической статистики. Замещение 30% карбамидоформальдегидной смолы лигносульфонатом позволило снизить набухание плит до 13,5% при высоких значениях показателей прочности. Вариационно-статистическая обработка подтвердила достоверность полученных данных (табл.3).

Данные исследований подтверждены результатами опытно-промышленных выработок древесно-стружечных плит с разрабатываемым связующим на Пюссиском комбинате древесных плит.

Эмиссия формальдегида (по методу WKI) из полученных плит с лигносульфонатом была в 2 раза ниже, чем у контрольных плит через 5 сут после их изготовления.

Литература

1. Эльберт А.А. Химическая технология древесно-стружечных плит. – М. 1984. 224 с.
2. А.с. 1219614 СССР, МКИ⁴ С 08L 61/24. Композиция для древесно-стружечных плит/ А.А.Эльберт, Л.П.Коврижных, В.В.Васильев, Ю.С.Тупицын, В.И.Бирюков (СССР)// Открытия. Изобретения. 1986, № 11. С.40.
3. Закис Г.Ф., Можейко Л.Н., Тельшева Г.М. Методы определения функциональных групп лигнина. – Рига, 1975. 176 с.
4. Сарканен К.В., Людвиг К.Х. Лигнины. – М.1975, 632 с.
5. Трушников О.П., Шорыгина Н.Н. Взаимодействие лигнина с перекисью водорода/ /Химия древесины. 1979, № 12, С. 3-7.

УДК 674.815-41

В.М.Балакин, В.В.Глухих,
С.А.Орлов, В.Б.Воробьев
(Уральский лесотехнический институт)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ НА ТОКСИЧНОСТЬ ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

Лигносультфонаты технические находят широкое применение в производстве древесно-стружечных плит (ДСтП) в основном для замкнны части связующего [1]. Из большого количества марок наиболее часто используют лигносультфонаты жидкие на натриевом, кальций-натриевом и на аммониевом основаниях. Однако до настоящего времени в литературе отсутствуют сведения о сравнении влияния лигносультфонатов на выделение формальдегида в процессе изготовления и эксплуатации ДСтП.

Данная работа посвящена сопоставительному анализу влияния лигносультфонатов технических на натриевом (КБЖ) и на аммониевом основаниях (ЛША) на выделение формальдегида из готовых ДСтП и их физико-механические свойства.

Верхний предел замещения лигносультфонатами карбамидо-формальдегидной смолы (15% сухих веществ) был выбран в соответствии с рекомендациями исследователей [1, 2].

С исследуемыми лигносультфонатами были изготовлены одно-слойные древесно-стружечные плиты плотностью 700 кг/м^3 толщиной 20 мм при температуре плит пресса 165°C , продолжительности прессования 0,42 мин/мм, максимальном давлении 3,5 МПа, расходе абсолютно сухой смолы КФ-МТ 13% (от абсолютно сухой стружки), расходе хлористого аммония 1% от смолы КФ-МТ (по сухим веществам). Параметры прессования и толщина плит были выбраны для плит строительного назначения, при производстве которых лигносультфонаты не используются, но рекомендуется их применение.

Введение лигносультфонатов в ДСтП осуществлялось совместно со смолой КФ-МТ (массовая доля сухого остатка 60%) и

отвердителем – 20-процентным водным раствором хлористого аммония. Для изготовления плит использовалась промышленная стружка от стружечных станков ДС-7 влажностью 4...5% следующего породного состава, % : сосна – 30, береза – 20, осина – 50.

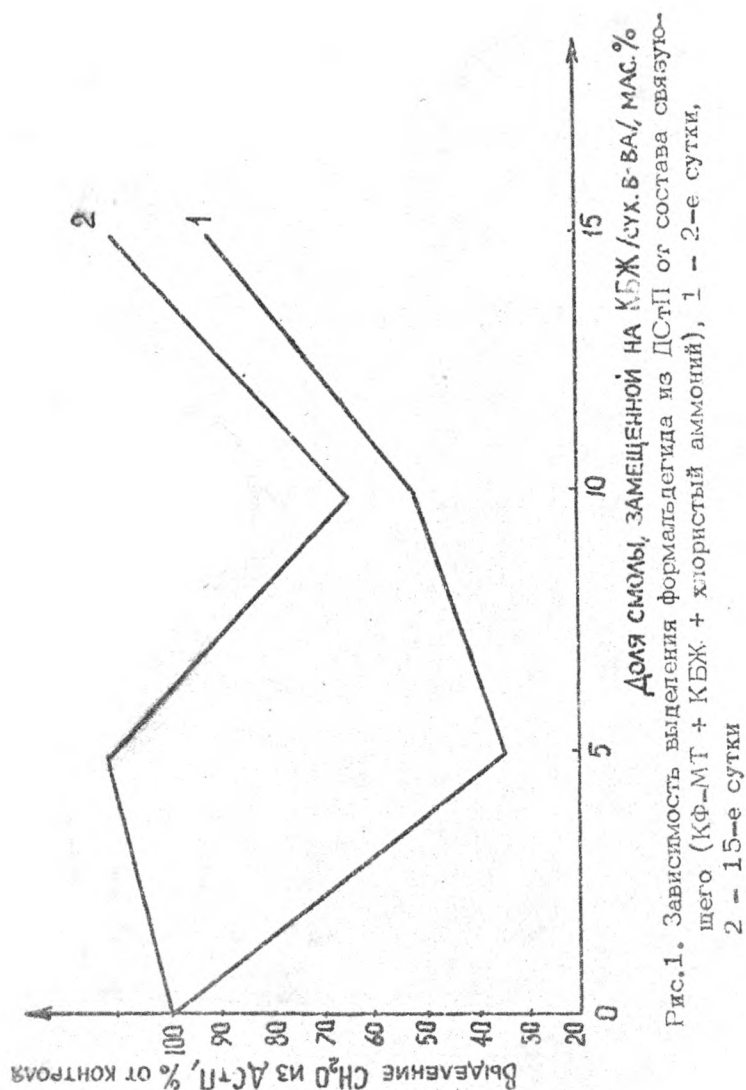
Для каждой композиции, содержащей 5, 10 и 15% лигносульфоната, было получено по 4 плиты. Из каждой полученной плиты отбирались 2 образца для определения физико-механических показателей и токсичности. При исследовании выделения формальдегида нами применялась методика WKI [3] при температуре испытаний 60°C и времени 4 ч (по рекомендации ЛЛТА). Полученные результаты обрабатывались методами математической статистики [4]. Их средние арифметические значения представлены на рис.1...4 и в таблице.

Свойства плит для сравнения приводились к одинаковой плотности 700 кг/м³. Данные по токсичности (рис.1) показывают, что замещение смолы КФ-МТ лигносульфонатом КБЖ до 5% (от смолы по сухим веществам) снижает выделение формальдегида из плит на вторые сутки после изготовления до 65% относительно контрольной плиты (без лигносульфоната). При содержании КБЖ в связующем более 5% этот эффект снижается. При исследованиях через 15 сут токсичность плит с КБЖ находится на уровне токсичности контрольных ДСтП.

Использование композиции, содержащей лигносульфонат ЛША (рис.2), позволяет сделать вывод, что увеличение доли ЛША в связующем приводит к снижению токсичности ДСтП на 40...50% как на вторые, так и на пятнадцатые сутки после их изготовления.

Для снижения токсичности и себестоимости ДСтП предпочтительнее применение технических лигносульфонатов на аммониевом основании.

Результаты определения физико-механических показателей плит, представленные на рис.3 и 4, свидетельствуют, что замена смолы КФ-МТ на технические лигносульфонаты (в изученных пределах) не приводит к ухудшению свойств однослойных ДСтП, за исключением предела прочности при разрыве перпендикулярно пласти.



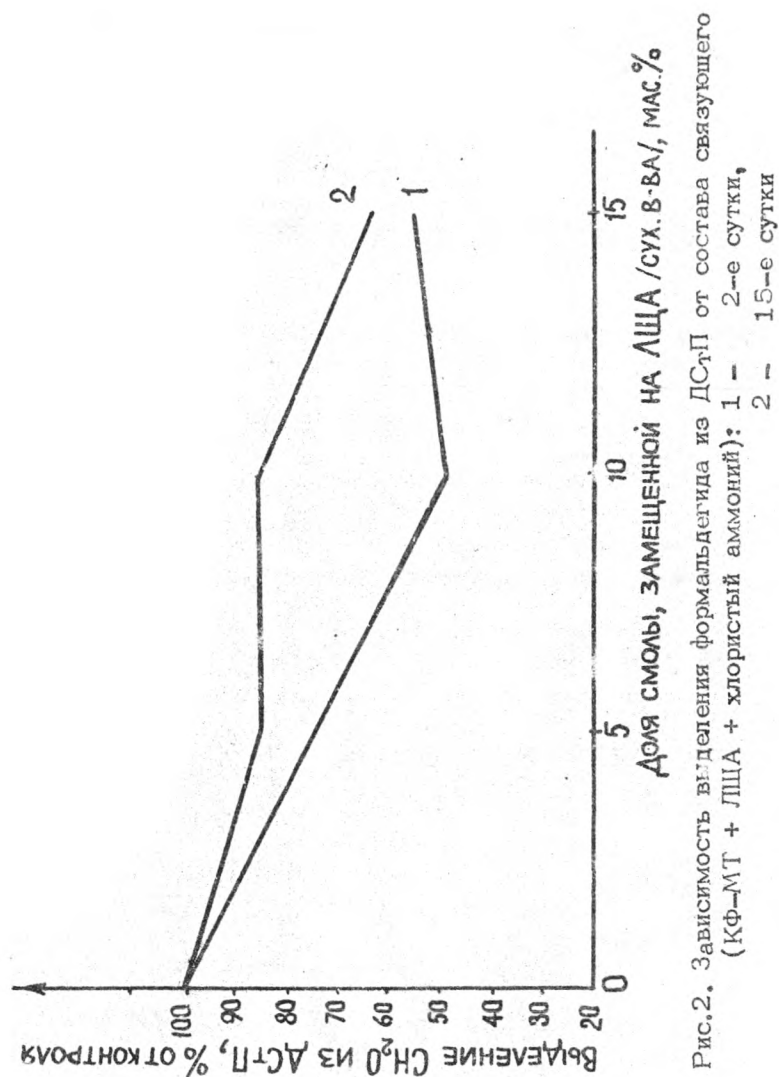


Рис.2. Зависимость выделения формальдегида из ДСтП от состава связующего (КФ-МТ + ЛСА + хлористый аммоний): 1 - 2-е сутки, 2 - 15-е сутки

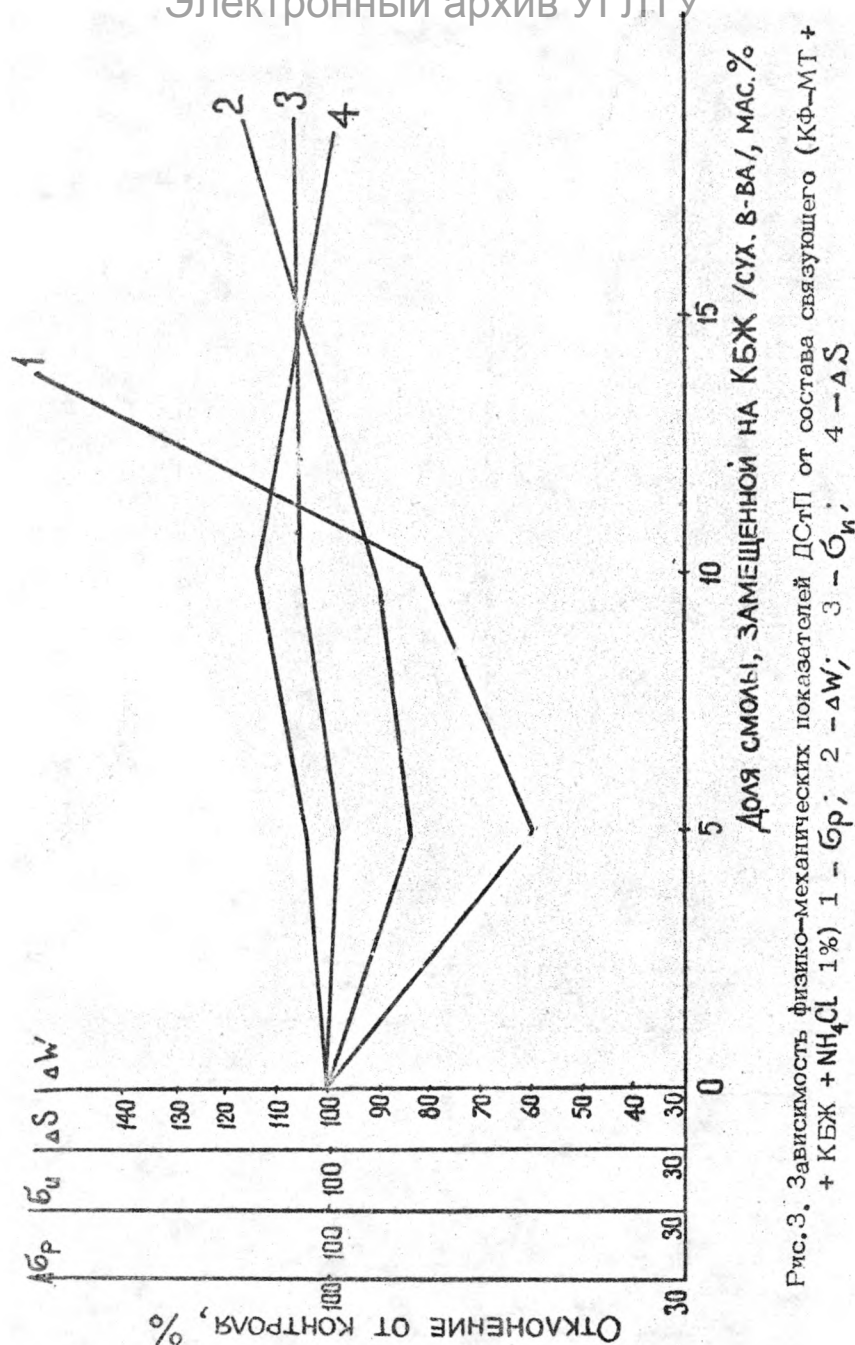


Рис.3. Зависимость физико-механических показателей ДСтП от состава связующего (КФ-МТ + + КБЖ + NH_4Cl 1%) 1 - σ_p ; 2 - ΔW ; 3 - σ_u ; 4 - ΔS

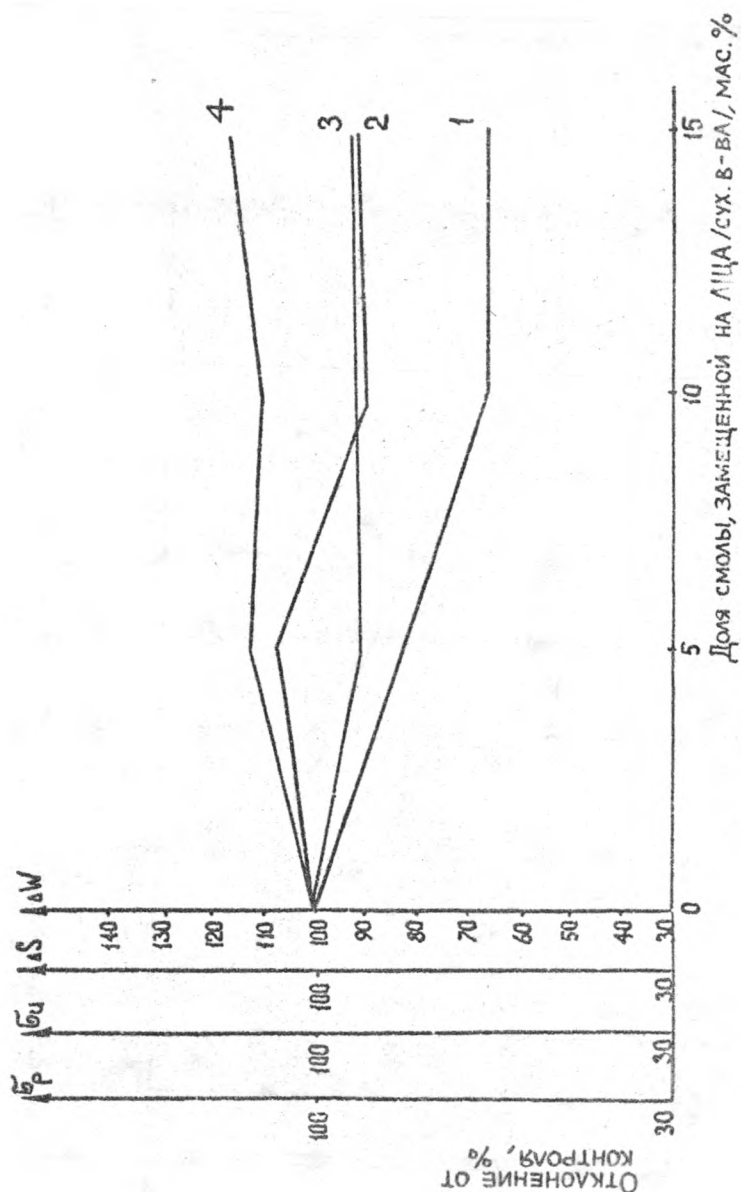


Рис. 4. Зависимость физико-механических показателей ДСП от состава связующего (КФ-МТ + ЛЩА + 1% NH_4Cl) 1 - σ_p ; 2 - σ_u ; 3 - ΔS ; 4 - ΔW

Свойства древесно-стружечных плит при плотности 700 кг/м³

Добавка и ее содержание в связующем (мас.%)	Выделение формальдегида из ДСтП, мг/100г плиты, после изготовления на		Водопоглощение ΔW , %	Разбухание ΔS , %	Предел прочности, МПа	
	2 сутки	15 сутки			при разрыве перпендикулярно плоскости плиты G_p	при статическом изгибе плиты G_i
Контроль	49	34	84,9	19,8	0,63	12,7
ЛША (5)	37	30	77,8	22,3	0,51	13,8
ЛША (10)	23	29	78,9	21,9	0,42	11,6
ЛША (15)	27	22	80,3	23,2	0,42	11,9
КБЖ (5)	16	38	79,5	22,1	0,38	12,3
КБЖ (10)	24	22	83,0	23,5	0,53	13,4
Контроль ^x	23	24	86,3	20,5	0,38	14,9
КБЖ (15)	21	26	94,5	22,1	0,71	16,0

^x Новая партия смолы КФ-МТ.

Таким образом, для получения однослойных ДСтП с пониженным выделением формальдегида более перспективной является замена части смолы КФ-МТ на технические лигносульфонаты на аммониевом основании в количестве до 15 мас.% (по сухим веществам). Применение для этой цели КБЖ возможно при содержании его в связующем не более 10%.

Литература

1. Мануйлов А.И., Пашков Н.М. Использование технических лигносульфонатов в производстве древесных плит // ВНИПИЭИлеспром. Плиты и фанера. 1985. Вып.3. 40 с.
2. Свиткина М.М., Юдина Г.Г., Терещ А.С. Изучение возможности использования лигносульфонатов при изготовлении древесно-стружечных плит // Сб.тр. ЦНИИФ. 1978. Вып.9. С.71-84.
3. Roffael E. Praxisnahe Methode zur Bestimmung der Formaldehydabgabe harnstoffharzgebundener Spanplatten // Holz-Zentralbl. 1976. N 101. S. 1403-1404.
4. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л. 1984. 168 с.

УДК 674.815-41

Л.П.Коврижных, А.П.Штембах, И.Ф.Козловский
(Ленинградская лесотехническая академия),
Т.В.Ширнина, О.К.Ростовкина, В.С.Огурешников
(Пюссиский комбинат древесных плит)

ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫЕ ПЛИТЫ С ТЕХНИЧЕСКИМИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТАМИ

Использование технических лигносульфонатов (ЛС) в составе связующего для древесно-стружечных плит способствует сокращению потребления карбамидных смол. Однако в настоящее время содержание ЛС в связующем ограничено 5...10%. Это

объясняется замедлением процесса поликонденсации связующего и ухудшением водостойкости плит при дальнейшем увеличении содержания лигносульфонатов в связующем [1]. Для эффективного использования ЛС необходима их модификация. Одним из способов такой модификации является усложнение структуры лигносульфонатов путем введения ионов алюминия вместо ионов варочного основания. Однако этот способ требует проведения дополнительных операций по декатионированию [2].

Перспективным способом модификации технических лигносульфонатов является использование в композиции связующего персульфата аммония. Известно, что при окислении макромолекул лигносульфонатов перекисными соединениями образуются дополнительные гидроксильные, карбоксильные и карбонильные связи, за счет которых может осуществляться совместная поликонденсация ЛС и карбамидной смолы. Одновременно происходит процесс радикальной полимеризации окисленных фрагментов лигносульфонового комплекса с образованием нерастворимых соединений [3]. Проведенные эксперименты показали, что при введении персульфата аммония значительно увеличивается реакционная способность технических лигносульфонатов [4], что позволяет вводить в связующее до 30% ЛС. Оптимальной является композиция, содержащая лигносульфонаты в виде 42-процентного раствора с pH 6,5 и 5% персульфата аммония [5].

На основании проведенных экспериментов была разработана технология древесно-стружечных плит, внедрение которой осуществляли на Пюссиском комбинате древесных плит Эстонской ССР. Применяли технические лигносульфонаты на кальций-натриевом основании Сясьского ЦБК и на аммонийном основании Балахнинского ЦБК:

Содержание компонентов, %, в зависимости от вида лигносульфонатов

	кальций-натриевый	аммонийный
карбамидоформальдегидная смола	67... 78	77... 83
технические лигносульфонаты.....	20... 30	15... 20
едкий натр.....	0,8... 1,0	1,0... 1,5
персульфат аммония.....	1,5... 2,0	1,5... 2,0

Лигносульфонаты на кальций-натриевом основании нейтрализовали 10-процентным раствором едкого натра до pH 6,2. Затем ввели 20-процентный раствор персульфата аммония в количестве 5% от массы абсолютно сухих лигносульфонатов и разбавляли ЛС водой до концентрации 42%. Модифицированный раствор лигносульфонатов с вязкостью 25 с и pH 4,2 вводили в карбамидоформальдегидную смолу. Технические лигносульфонаты на аммонийном основании использовали в виде 48-процентного раствора с pH 6,2. Вязкость модифицированных лигносульфонатов составила 21 с и pH 4,1.

Содержание ЛС в связующем по слоям, %: для кальций-натриевых лигносульфонатов – в промежуточных слоях 20 и во внутреннем слое 30, для аммонийных лигносульфонатов – соответственно 15 и 20. В этих условиях при влажности осмоленной стружки 12...15% не происходило быстрого высыхания стружечного ковра и его формоустойчивость возросла. В таблице показаны изменения физико-химических свойств связующего в зависимости от количества и вида технических лигносульфонатов.

Физико-химические свойства связующего

Свойства	Данные по слоям при содержании лигносульфонатов в композиции связующего, %				
	пылевой 100 КФ-МТ	промежуточный		внутренний	
		20	15	30	20
		Ca-Na	NH ₄ ⁻	Ca-Na	NH ₄ ⁻
Концентрация по рефрактометру, %	56	61	61	60	63
pH	6,1	5,1	5,4	4,6	5,5
Вязкость по ВЗ-4, с	20	40	33	40	42
Время желатинизации;					
при 100°C, с	-	86	75	66	70
при 20°C, ч	-	12	10	15	10

Древесно-стружечные плиты были изготовлены по технологическому режиму, принятому на предприятии: температура горячего пресса 158...170°C, максимальное удельное давление 2,2 МПа, продолжительность прессования для пятислойных плит толщиной 16 мм 285 с. Полученные плиты после охлаждения подвергали шлифовке и испытывали по стандартной методике. Значения физико-механических показателей ДСП приведены ниже. Установлено, что введение лигносульфонатов в композицию связующего не ухудшает прочности и водостойкости древесно-стружечных плит. Причем набухание по толщине ДСП с техническими лигносульфонатами уменьшилось по сравнению с контрольными плитами на основе карбамидной смолы с хлористым аммонием.

Промышленная выработка ДСП показала, что внедрение разработанной технологии позволяет замещать до 30% карбамидной смолы техническими лигносульфонатами в производстве древесно-стружечных плит.

	100% КФ- МТ+хлористый аммоний	<u>Лигносульфонаты</u> кальций-натриевые ^х аммонийные ^{хх}	
Плотность, кг/м ³	720	710	760
Предел прочности, МПа:			
при статическом изгибе	21,4	23,8	23,1
при растяжении.....	0,56	0,64	0,61
Разбухание по толщине за 24 ч, %	15,4	12,4	13,8
Водопоглощение, %	-	63,3	52,3

^х Содержание ЛС во внутреннем слое 30, в промежуточных 20%.

^{хх} Содержание ЛС во внутреннем слое 20, в промежуточных 15%.

Как известно, древесно-стружечные плиты на основе карбаминоформальдегидной смолы при эксплуатации выделяют свободный формальдегид. Основным источником его эмиссии является связующее [2]. Предварительные исследования свойств разработанного связующего показали, что при его отверждении наблюдается значительное связывание свободного формальдегида. С целью получения объективных данных образцы плит определяли по эмиссии свободного формальдегида WKI и по методике Минздрава СССР с применением фотометрии и хроматографии. Установлено, что в плитах, изготовленных с использованием до 30% технических лигносульфонатов, эмиссия свободного формальдегида снизилась в 1,7...2,5 раза и через месяц после изготовления ДСП составила $0,028 \pm 0,002$ мг/м³ воздуха. Тем самым разработанная технология подтверждает возможность значительного снижения токсичности древесно-стружечных плит.

Литература

1. Доронин Ю.Г., Кондратьев В.П., Герасимов В.П. Снижение расхода карбамидных связующих в производстве древесно-стружечных плит / / Деревообрабатывающая промышленность. 1983. № 3. С.11-13.
2. Эльберт А.А. Химическая технология древесно-стружечных плит. М. 1984. 224 с.
3. Сарканен К.В., Людвиг К.Х. Лигнины. М. 1975. 632 с.
4. Модификация технических лигносульфонатов для использования в качестве компонента связующего древесно-стружечных плит / Эльберт А.А., Коврижных Л.П., Штембах А.П., Зубарева Т.А. / / Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Свердловск, 1986. С.47-53.
5. Изучение свойств композиций карбаминоформальдегидной смолы с техническим лигносульфонатом / Эльберт А.А., Коврижных Л.П., Штембах А.П., Козловский И.Ф., Максимович С.И. / / Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Свердловск, 1987. С. 3-11.

УДК 674.815-41

П.А.Хотилович, В.С.Чиркова, А.А.Эльберт
(Ленинградская лесотехническая академия)

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ НА ОСНОВЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

На кафедре технологии древесных пластиков и плит ЛТА им.С.М.Кирова разработана технология изготовления древесно-стружечных плит с использованием в композиции связующего модифицированных лигносульфонатов [1,2].

Модификация заключается во введении в лигносульфонатный комплекс ионов алюминия вместо варочного основания, что приводит к усложнению структуры и повышению реакционной способности лигносульфонатов [3]. Модифицированные в условиях Сясьского ЦБК лигносульфонаты были использованы в композиции с карбамидоформальдегидной смолой при изготовлении древесно-стружечных плит на Ленинградском мебельном комбинате № 1.

Целью данной работы было изучение физико-механических свойств древесно-стружечных плит, их долговечности и способности к отделке в зависимости от составов связующего.

Древесно-стружечные плиты в промышленных условиях изготавливались при температуре прессования 165°C, продолжительности прессования 0,32 мин/мм, удельном давлении 2,2 МПа, расходе связующего для наружных слоев 14, для внутреннего - 11%, циклограмме прессования трехступенчатой. Результаты физико-механических испытаний показали, что плиты на основе связующего, содержащего 20% модифицированных лигносульфонатов и 80% смолы в наружных слоях, практически не отличаются от плит, полученных по существующей технологии, т.е. на одной смоле (табл.1). Увеличение содержания модифицированных лигносульфонатов в наружных слоях до 40% повышает показатели прочности при

статическом изгибе и при растяжении перпендикулярно пласти, разбухание по толщине снижается почти на 50%. Введение 18% модифицированных лигносульфонатов от массы связующего во внутренний слой плиты повышает предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти в 1,5 раза и немного повышает остальные показатели.

Таблица 1

Показатели физико-механических свойств древесно-стружечных плит на основе смолы и модифицированных лигносульфонатов

Соотношение смолы и лигносульфонатов, %	Толщина плит, мм	Плотность, кг/м ³	Разрушающее напряжение, МПа		Разбухание по толщине, %
			при статическом изгибе	при растяжении перпендикулярно пласти	
Контроль: смола+отвердитель NH ₄ Cl	17,2	749	16,1	0,3	25,2
80:20 наружные слои	17,5	799	20,5	0,31	21,2
60:40 наружные слои	17,4	789	22,6	0,42	13,6
82:18 внутренний слой	16,9	795	21,6	0,49	22,1

Примечание. Показатели свойств плит приведены после статистической обработки результатов испытаний.

Поскольку древесно-стружечные плиты могут эксплуатироваться в различных условиях, в том числе и при длительном воздействии влаги, нами изучались свойства плит при относительной влажности воздуха 98%.

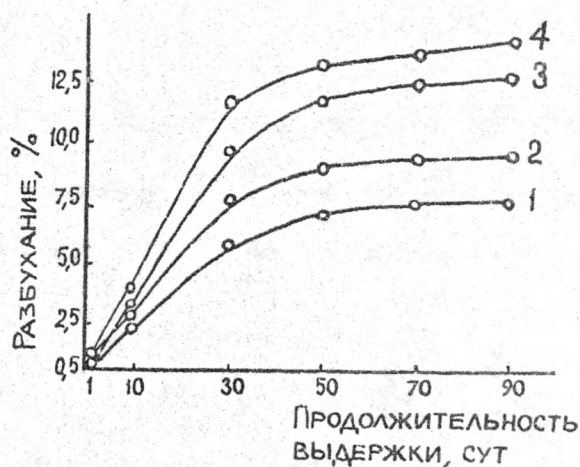
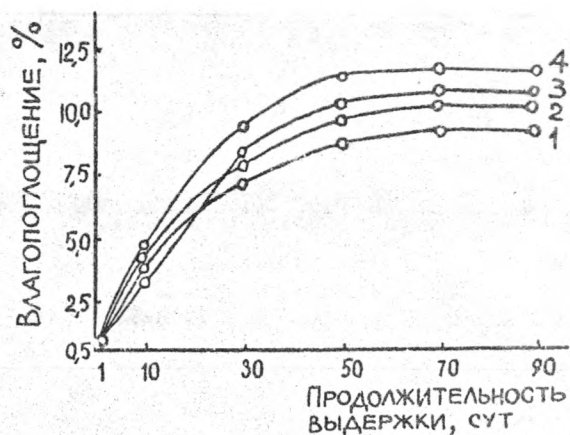
Данные по гигроскопичности (рисунок) показывают, что у всех образцов наиболее интенсивно этот показатель изменяется за первые 30 сут. Через 80 сут. показатели полностью стабилизируются. После трехмесячного увлажнения наиболее влагостойкими оказались плиты, содержащие в наружных слоях 40% модифицированных лигносульфонатов и 60% карбамидоформальдегидной смолы.

Устойчивость плит при старении определяется свойствами применяемого связующего и степенью его отверждения, прочностью адгезионного взаимодействия с древесными частями [4]. Обычная долговечность оценивается по изменению основных показателей физико-механических свойств относительно исходных после нескольких циклов различных обработок.

Нами проводилось изучение долговечности плит методом циклических испытаний на ускоренное старение, предложенным французским техническим центром древесины (метод СТВ) [5]. Этот метод обладает сравнительно мягким режимом обработки, включает тепловое и влажностное старение и позволяет характеризовать долговечность плит в изделиях и конструкциях. Испытания образцов проводили по стандартным методикам и методом крутильных колебаний, позволяющим определять показатели без разрушения плит. Определялись разбухание по толщине, разрушающее напряжение при статическом изгибе и динамический модуль сдвига исходных образцов плит и плит после трех циклов обработки.

Динамический модуль сдвига является наиболее чувствительной характеристикой, регистрирующей любые изменения, происходящие в структуре плиты [6]. Полученные данные представлены в табл.2.

Приведенные в табл.2 результаты показывают, что в процессе ускоренного старения наблюдается снижение предела прочности при статическом изгибе и динамического модуля сдвига, что указывает на нарушение однородности структуры плиты в процессе цикловых обработок. Наибольшее влияние на свойства оказывает первый цикл, после которого значительно снижаются показатели прочности при статическом изгибе и показатели динамического модуля сдвига для



Гигроскопичность ДСП на основе карбамидоформальдегидной смолы и модифицированных лигносульфонатов при их соотношении, %:

1 — 60:40 в наружных слоях, 2 — 82:18 во внутреннем слое, 3 — 80:20 в наружных слоях, 4 — смола + отвердитель

Таблица 2

Влияние ускоренного старения на физико-механические свойства древесно-стружечных плит на основе смолы и модифицированных лигносульфонатов

Соотношение смолы и лигносульфонатов, %	Свойства плит	Исходные показатели	Показатели после испытаний по циклам		
			1	II	III
Контроль: смола + отвердитель	Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа	16,2	3,6	2,9	2,6
	% от исходного	100	22,4	18,5	16,0
	Динамический модуль сдвига, МПа	620,4	212,2	158,2	147,6
	Разбухание по толщине, %	26,3	37,0	36,6	43,2
80:20 наружные слои	Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа	20,6	4,1	3,6	3,25
	% от исходного	100	19,9	17,4	15,8
	Динамический модуль сдвига, МПа	749,8	297,5	225,7	221,1
	Разбухание по толщине, %	21,0	34,5	39,3	40,5
60:40 наружные слои	Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа	22,8	11,7	9,1	7,4
	% от исходного	100	54,3	35,9	32,4
	Динамический модуль сдвига, МПа	773,1	372,5	343,7	339,2
	Разбухание по толщине, %	13,6	19,8	24,4	24,4
82:18 внутренний слой	Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа	21,1	4,7	4,6	4,3
	% от исходного	100	22,2	21,8	20,4
	Динамический модуль сдвига, МПа	696,6	280,9	230,5	209,2
	Разбухание по толщине, %	21,6	33,3	36,3	36,4

всех образцов. Разбухание по толщине этих образцов увеличивается в несколько раз. После II и III циклов обработки показатели стабилизируются. Замечено, что плиты, содержащие в наружных слоях 40% модифицированных лигносульфонатов и 60% смолы, после трех циклов сохраняют 32% своей первоначальной прочности, имеют максимальное значение динамического модуля сдвига (339 МПа), минимальное разбухание по толщине (24%) и превосходят по устойчивости к старению плиты на смоле с хлоридом аммония. В соответствии с оценкой методом циклических испытаний плиты, сохраняющие более 30% первоначальной прочности, могут быть отнесены к разряду плит средней водостойкости.

В лабораторных условиях изучалась возможность отделки древесно-стружечных плит декоративно-бумажной смоляной пленкой. Так, известно, что качество отделки зависит от свойств и структуры поверхности плиты, разнотолщинности и прочности наружных слоев [7].

Облицовку предварительно отшлифованных плит, проводили методом ламинирования пленкой на основе меламиноформальдегидной смолы СПМФ-5. Результаты, представленные в табл.3, показывают, что плиты, полученные с использованием в качестве компонента связующего модифицированных лигносульфонатов, имеют более высокие значения предела прочности при статическом изгибе и удельного сопротивления нормальному отрыву покрытия, чем контрольные. Упрессовка сохраняется у всех образцов на одном уровне.

Оценивая вышеприведенные данные, можно отметить, что применение до 40% модифицированных лигносульфонатов в наружных слоях в композиции со смолой не снижает основных показателей плит как до, так и после увлажнения и при ускоренном старении, а также позволяет осуществлять отделку плит методом ламинирования.

Таблица 3

Физико-механические свойства древесно-стружечных плит после ламинирования

Соотношение смолы и лигносульфонатов в плитах, %	Плотность кг/м ³		Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа		Удельное сопротивление при отрыве, МПа		Упрессовка плит, %
	исходная	после ламинирования	исходное	после ламинирования	исходное	после ламинирования	
Контроль: смола + отвердитель	802	929	20,6	24,4	0,28	0,56	14,2
80:20 наружные слои	790	959	20,4	27,9	0,41	0,66	13,5
60:40 наружные слои	780	965	21,9	36,3	0,37	1,25	14,2
82:18 внутренний слой	805	935	22,0	25,7	0,36	0,97	13,3

Литература

1. Эльберт А.А. Химическая технология древесно-стружечных плит. М. 1984. 224 с.
2. А.с. 939497 СССР МКИ³ с 08 L 97/02, Пресс-масса для изготовления древесных плит / П.А.Хотилевич, А.А.Эльберт, С.А.Сапотницкий и др. (СССР) / Открытия. Изобретения. 1982. № 24. С.25.

3. Изучение свойств модифицированных лигносульфонатов как связующего для древесных плит / Эльберт А.А., Дорохова О.В., Хотимович П.А., Крюкова Л.И., Чиркова В.С. // Химия древесины. 1985. № 5. С.61-65.
4. Берсенева А.П. Методы исследования ускоренного старения плит из древесных частиц / Труды Уральского лесотехнического института. 1969. Вып. XX. С. 22-37.
5. Хрулёв В.М., Мартынов Е.Я. Долговечность древесно-стружечных плит. М. 1977. 168 с.
6. Ерыхов Б.П. Неразрушающие методы исследования целлюлозно-бумажных и древесных материалов. М. 1977. 248 с.
7. Баженов В.А., Карасев Е.И., Мерсов Е.Д. Технология и оборудование производства плит и пластиков. М. 1980. 357 с.

УДК 674.815-41 : 630.824.834

И.А.Гамова, Н.С.Тиме
(Ленинградская лесотехническая академия)

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

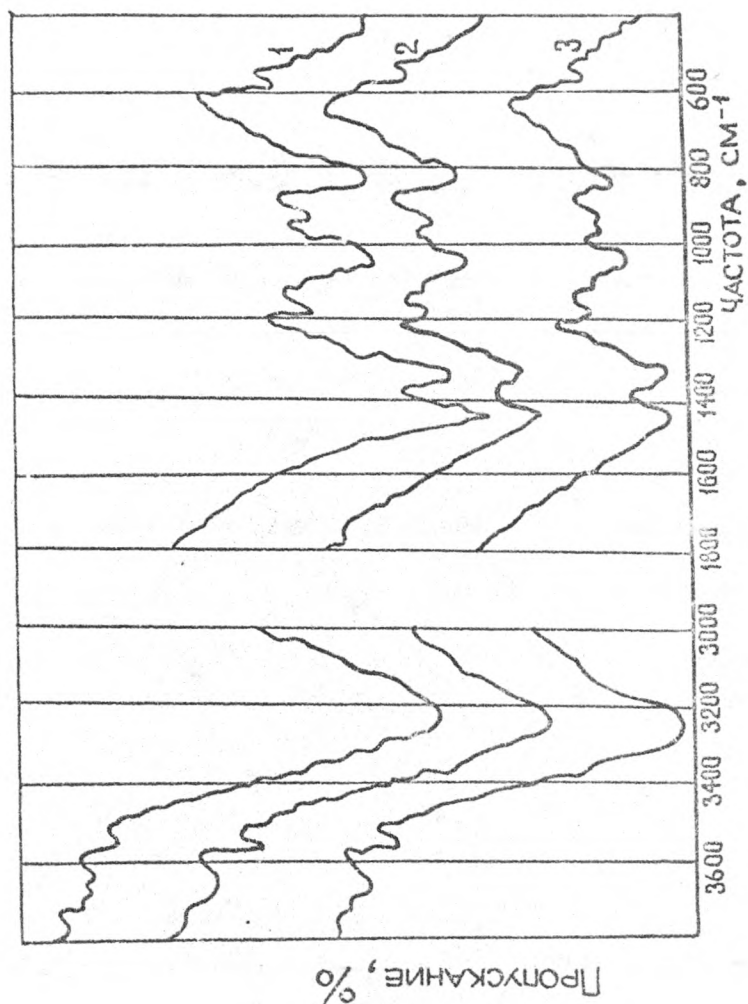
Термогидролитическая деструкция карбаминоформальдегидных смол является одной из причин токсичности древесно-стружечных плит, изготовленных на их основе. Гидролитическое разложение смолы, содержащейся в плите, приводит к выделению формальдегида, источниками которого могут быть как не израсходованные в процессе отверждения функциональные группы, так и разрушенные поперечные связи - метиленовые и метиленэфирные [1, 2].

Целью работы является изучение термогидролитической деструкции смолы химическим и динамическим методами, что

позволит более полно судить о степени устойчивости смолы к действию тепла и влаги.

Для анализа использовали карбамидоформальдегидную смолу марки КФ-МТ с концентрацией 63%. В качестве катализатора отверждения использовали хлористый аммоний в виде 20-процентного раствора. Образцы смолы готовили следующим образом: высушенную на воздухе смолу с отвердителем измельчали в порошок, просеивали через сито с диаметром отверстий 0,25 мм, а затем подвергали термообработке при 100, 130, 160°C в течение 20 мин. Для отгона формальдегида из образцов смол в парах толуола использовали установку Дина-Старка [3]. Для получения пленок карбамидоформальдегидной смолы использовали в качестве основы микалентную бумагу, которую пропитывали 50-процентным раствором смолы, высушивали на воздухе, а затем подвергали термообработке при температурах 100, 130, 160°C. Для создания условий искусственного старения выдерживали пленки при 60°C и влажности 100% в камере в течение 4 ч. Определение резонансной частоты крутильных колебаний проводили в звуковом диапазоне частоты от 50 до 800 Гц на приборе УРОМС [4]. Инфракрасные спектры отвержденных смол снимали на спектрометре UR-20 в таблетках KBr. Количество общего формальдегида и формальдегида, отщепляющегося при щелочном и кислотном гидролизе, определяли по методикам [5].

Термическая обработка карбамидоформальдегидной смолы в диапазоне выбранных для опыта температур незначительно влияет на содержание в образцах общего формальдегида и азота. Однако количество формальдегида, выделяющегося при кислотном и щелочном гидролизе, заметно снижается (табл.1). В ИК-спектрах смол наблюдаются полосы поглощения 3400 и 1010 см⁻¹, свидетельствующие о наличии гидроксильных и метилольных групп, интенсивность которых уменьшается с повышением температуры обработки (рисунок). Одновременно с этим появление плеча около 1000 см⁻¹ указывает на исчезновение метилольных групп и образование метиленэфирных связей, что наиболее заметно при обработке образца при 100°C [6].



ИК - спектры карбамидоформальдегидной смолы, обработанной при температуре, °С: 1 - 20, 2 - 100, 3 - 160

Таблица 1

Свойства отвержденной карбамидоформальдегидной смолы

Температура обработки, °C	Количество общего формальдегида, %	Количество формальдегида после гидролиза, %		Количество азота, %
		щелочного	кислотного	
20 ^x	46,04	37,1	6,10	—
20	44,92	22,10	4,66	21,11
100	45,58	18,28	7,23	22,79
130	46,46	14,97	2,70	23,97
160	45,88	19,69	1,86	24,98

^x Образец смолы, не подвергнутый высушиванию.

Изменения, происходящие в структуре отвержденной смолы, подтверждаются величиной модуля сдвига, определенной по частоте крутильных колебаний. С повышением температуры обработки снижается величина модуля сдвига. После выдерживания образцов в условиях искусственного старения наблюдается дальнейшее снижение модуля сдвига, однако в случае обработки смолы при 160°C этот показатель не только не снизился, но и оказался несколько выше прежнего значения (табл.2).

Это явление свидетельствует об образовании более прочной структуры, с большим количеством контактов.

Если сопоставить полученные данные с данными химических анализов, то можно отметить, что с повышением температуры обработки снижается количество формальдегида, выделенного при гидролитическом воздействии на отвержденную смолу и отогнанного в парах толуола: так, отгон, полученный при гидролизе смолы, конденсация которой осуше-

Таблица 2

Результаты динамических испытаний пленок
карбамидоформальдегидной смолы

Температура обработки, °C	Резонансная частота, Гц	Модуль сдвига, 10^5 Н/м ²	Модуль сдвига образ- цов после выдержки в условиях искусствен- ного старения, 10^5 Н/м ²
20	426	0,54	0,20
100	371	0,41	0,28
130	362	0,38	0,29
160	343	0,34	0,49

ствлялась при 100°C, содержал 5,2% формальдегида, а при гидролизе образца, полученного при 160°C, содержание формальдегида в отгоне снизилось до 1,19%.

Таким образом, при изучении термогидролитической де-
струкции карбамидоформальдегидной смолы применение дина-
мического и химического методов дает наиболее полную ха-
рактеристику процесса.

Литература

1. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластиче-
ские массы на их основе. М., Л., 1966. С.376-390.
2. Эльберт А.А. Химическая технология древесно-стру-
жечных плит. М., 1984. С.165-167.
3. Анализ конденсационных полимеров/ Калинина Л.С.,
Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе Н.А. М.1984.
296 с.
4. Ерыхов Б.П. Неразрушающие методы исследования
целлюлозно-бумажных материалов. М. 1977. 208 с.
5. Кочина Т.П., Захарова Т.Д. Взаимодействие диметил-
этилен-мочевины с целлюлозой под действием горячего воз-
духа/ /Текстильная промышленность. 1985. № 2. С.16-19.

6. Беллами А. Спектры сложных молекул. М. 1963. 590 с.

УДК 674.815-41 : 630.824.834

И.А.Гамова, Е.А.Нагибина, Н.С.Тиме
(Ленинградская лесотехническая академия)

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

В настоящем сообщении представлены результаты исследований физико-химических свойств карбамидоформальдегидного олигомера, модифицированного продуктами начальной конденсации фенола и формальдегида.

Ранее было показано, что применение композиционных связующих, получаемых совмещением карбамидных и фенольных олигомеров, обеспечивает клеевое соединение повышенной водо- и термостойкости [1, 2]. Можно ожидать, что такое связующее будет более устойчивым к термогидролитическим воздействиям, в результате которых происходят разрушение карбамидоформальдегидного олигомера (КФО) и выделение формальдегида, определяющего токсичность древесно-стружечных плит (ДСП).

Изучали свойства композиционного связующего, состоящего из карбамидоформальдегидного олигомера марки КФ-МТ и начальных продуктов конденсации фенольной смолы - фенолоспиртов марки Б (ФС).

Для приготовления изучаемых смесей приводили карбамидную смолу к 50-процентной концентрации по сухому веществу и смешивали ее с ФС в соотношениях: 10:90, 30:70, 50:50, 70:30, 90:10. Определяли время желатинизации полученных смесей, а также вязкость и значение pH после их приготовления и через 10 сут.

Представленные в табл.1 данные свидетельствуют о том, что все композиции имеют рабочую вязкость, которая не из-

меняется через 10 сут, а визуальный контроль показал, что жизнеспособность сохраняется в течение трех месяцев. Композиции, содержащие более 30% ФС, не отверждаются стандартным методом, применяемым для КФО, при 100°C на кипящей водяной бане. При 160°C время желатинизации лежит в пределах от 60 до 165 с, увеличиваясь с увеличением содержания карбамидоформальдегидного компонента (табл.1).

Таблица 1

Физико-химические свойства связующих

Состав связующего, %		pH	Вязкость после приготовления, с	Вязкость через 10 сут, с	Время желатинизации при 160°C, с
КФ-МТ	ФС				
10	90	8,7	14,2	16	60
30	70	8,6	15,2	16	75
50	50	8,4	17	18	86
70	30	8,3	20	22	130
90	10	8,3	25	26	165
100	-	8,2	37	37	240

Следует отметить, что на желатинизацию фенольных смол влияет температура, а для КФО (без катализатора) она не существенна. Так, например, время желатинизации КФО при 130°C составляет 280 с, а при 160°C - 243 с, в то время как ФС отверждаются при 130°C за 120, а при 160°C - за 53 с, т.е. время желатинизации сокращается в 2,5 раза. Подобным образом ведет себя смесь КФО и ФС (табл.2)

Таблица 2

Зависимость времени желатинизации от температуры

Связующие вещества	Время желатинизации, с, при температуре, °C			
	130	140	150	160
КФО	280	258	253	243
ФС	120	92	73	53
КФО:ФС(1:1)	197	135	124	86

Для изучения термогидролитической устойчивости композиционного связующего образцы высушивали в вакууме, затем подвергали термообработке при 100, 130, 160°C в течение 15 мин. Применяли следующие методики: обработку образцов холодной водой и кипячение отвержденной смолы в воде при гидромодуле 1:100 и отгонку воды, содержащей формальдегид, с помощью толуола, для чего использовали установку Дина-Старка.

Количество формальдегида, вымываемого холодной водой из образцов отвержденного композиционного связующего, зависит от соотношения КФО и ФС и температуры отверждения (табл.3). Из образцов, отвержденных при 160°C, выделяется формальдегида в 7...10 раз меньше, чем из отвержденных при 100°C. Существенно влияет состав: так, например, при соотношении КФО и ФС 50:50 выделенное количество формальдегида уменьшается в 4...5 раз, при соотношении 70:30 – в 1,5...2 раза по сравнению с количеством выделяющегося из КФО формальдегида.

Таблица 3

Количество формальдегида, экстрагируемого холодной

Состав связующего, %		водой		
		Содержание формальдегида, %, при температуре обработки, °C		
КФО	ФС	100	130	160
10	90	0,029	0,023	0,004
30	70	0,047	0,021	0,007
50	50	0,101	0,024	0,012
70	30	0,268	0,076	0,021
90	10	0,405	0,106	0,039
100	–	0,430	0,115	0,049

Интересно было проследить влияние воды и температуры на устойчивость связующих. Экстракция формальдегида горячей водой с последующей отгонкой в парах толуола показала, что абсолютное количество выделившегося формальдегида увеличивается, при этом образцы, отвержденные при более высокой температуре, менее чувствительны к воздействию кипящей

воды (табл.4). Можно отметить, что влияние соотношения компонентов на выделение формальдегида под действием горячей воды сказывается меньше, чем влияние температуры отверждения.

Таблица 4

Количество формальдегида, экстрагируемого водой
на установке Дина-Старка

Состав связующего, %		Содержание формальдегида, %, при температуре обработки, °С		
КФО	ФС	100	130	160
10	90	0,79	0,05	0,04
30	70	2,15	0,13	0,10
50	50	2,53	0,59	0,23
70	30	3,19	0,98	0,29
90	10	7,15	1,43	0,34
100	-	7,55	1,44	0,38

Таким образом, применение метода термогидролитического воздействия на отвержденные образцы смол свидетельствует о том, что неустойчивым компонентом композиционного связующего является КФО, причем введением не менее 30 мас. % ФС можно добиться снижения выделения формальдегида в 1,5...3 раза.

Содержание азота (табл.5), оставшегося в твердых остатках после экстракции горячей водой, зависит от соотношения КФО и ФС и температуры обработки образцов. По количеству азота можно судить о гидролитической устойчивости содержащего его компонента (КФО). Повышение температуры обработки композиции незначительно влияет на изменение содержания азота в остатках после термогидролитической обработки отвержденных композиций.

Данные, полученные при определении модуля сдвига отвержденных композиций, свидетельствуют об образовании более жесткой структуры. Для опыта готовились пленки композиционного связующего, которые обрабатывали при 100 и 130°С. Сущность метода заключается в определении резонансной час-

тоты крутильных колебаний для тонкого образца в форме диска в звуковом диапазоне частот от 50 до 800 Гц. Как показали исследования, с изменением температуры обработки пленок величина модуля сдвига растет независимо от состава композиции (табл.6). При сравнении показателей различных композиций необходимо отметить, что с увеличением содержания КФО значение модуля сдвига возрастает почти вдвое. Это свидетельствует о повышении жесткости структуры полимера и увеличении контактов в единице объема.

Таблица 5

Количество азота в остатках смол после экстракции

Состав связующего, %		Содержание азота, %, при температуре обработки, °С		
КФО	ФС	100	130	160
10	90	4,39	4,56	4,90
30	70	11,57	11,88	12,65
50	50	15,35	18,85	21,16
70	30	23,29	23,76	27,12
90	10	29,65	31,81	32,91
100	—	38,52	39,51	40,02

Таблица 6

Динамический модуль сдвига отвержденных смол

остав связующего, %		Величина модуля сдвига, 10^{10} МПа, при температуре обработки, °С	
КФО	ФС	100	130
10	90	10,3	28,9
30	70	10,7	38,2
50	50	10,8	43,8
70	30	17,7	53,4
90	10	25,0	59,4
100	—	36,1	72,3

В ИК-спектрах образцов смол, подвергнутых термообработке, мы наблюдаем интенсивные полосы 3400, 1667 и 1010 см^{-1} .

характерные для всех КФО. При сравнении спектров обнаружено, что полоса поглощения 3400 см^{-1} , характерная для гидроксильных групп, и полоса 1010 см^{-1} , характерная для метиловых групп, уменьшаются с повышением температуры обработки, одновременно с этим появляется плечо около 1000 см^{-1} , свидетельствующее о возникновении в структуре эфирных метиленовых мостиков.

Выводы

1. Изучены свойства композиционного связующего, состоящего из карбамидоформальдегидного олигомера и фенолоспиртов. Такое связующее сохраняет жизнеспособность в течение 3 месяцев и отверждается под влиянием температуры интенсивнее КФО.

2. Следует ожидать, что при применении композиционного связующего значительно сократится токсичность плит, так как выделение формальдегида из этого связующего в 2...3 раза меньше, чем у карбамидоформальдегидного олигомера за счет образования более термогидролитически устойчивых соединений в результате взаимодействия КФО и ФС.

Литература

1. Калашникова В.М., Порошин Ю.Н. Фенольные пенопласты, модифицированные карбамидными олигомерами / Полимерные строительные материалы. 1977. Вып.48.
2. Гамова И.А., Каменков С.Д., Голубева И.М. Исследование процесса отверждения карбамидоформальдегидного связующего для древесных пластиков / Изв.вузов. Лесной журнал. 1984. № 4.

УДК 674.815-41:630.824.834

Н.И.Коршунова, И.С.Шекалева
Н.В.Палихова
(Уральский лесотехнический институт)

ВЛИЯНИЕ МОЛЬНОГО СООТНОШЕНИЯ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЫДЕЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Основным источником выделения формальдегида из древесно-стружечных плит (ДСП) является карбамидоформальдегидное связующее. Целью работы является изучение процессов выделения формальдегида из карбамидоформальдегидных олигомеров (КФО), полученных при различном мольном соотношении карбамида и формальдегида и отвержденных при разных температурах.

Процесс выделения формальдегида изучали на установке, аналогичной описанной в работе [1]. Навеску КФО в пределах 0,1...0,3 г, смешанную с отвердителем (1% хлористого аммония к сухому остатку КФО), наносили кисточкой на дно конической колбы объемом 150 мл и помещали для отверждения в баню с определенной температурой. Скорость просасывания воздуха над поверхностью связующего 0,25 л/мин. Выделяющийся при отверждении формальдегид улавливали водой в двух стандартных поглотителях с пористой перегородкой, раствор анализировали по методу с хромотроповой кислотой. Количество выделившегося формальдегида относили к единице навески связующего (1 г). Время отверждения – от 10 до 40 мин.

Были синтезированы КФО по технологии смолы марки КФ-МТ при разном мольном соотношении исходных компонентов. Свойства полученных олигомеров приведены в табл.1. Анализ табл.1 показывает, что массовая доля свободного формальдегида, содержащаяся в КФО, существенно зависит от мольного соотношения карбамида и формальдегида и уменьшается от

Таблица 1

Свойства карбамидоформальдегидных олигомеров

Мольное соотношение карбамида и формальдегида	Массовая доля		Вязкость условная по ВЗ-4, с	Время желатинизации с 1% NH_4Cl	
	сухого остатка, %	свободного CH_2O , %		при 100°C, с	при 20°C, ч
1 : 1,1	62,9	0,046	28	70	8
1 : 1,2	61,4	0,11	33	70	8
1 : 1,3	59,4	0,17	17	55	8

Примечания:

1. Концентрация водородных ионов при всех мольных соотношениях равна 7,5.
2. Смешиваемость с водой в соотношении по объему 1:2 полная.

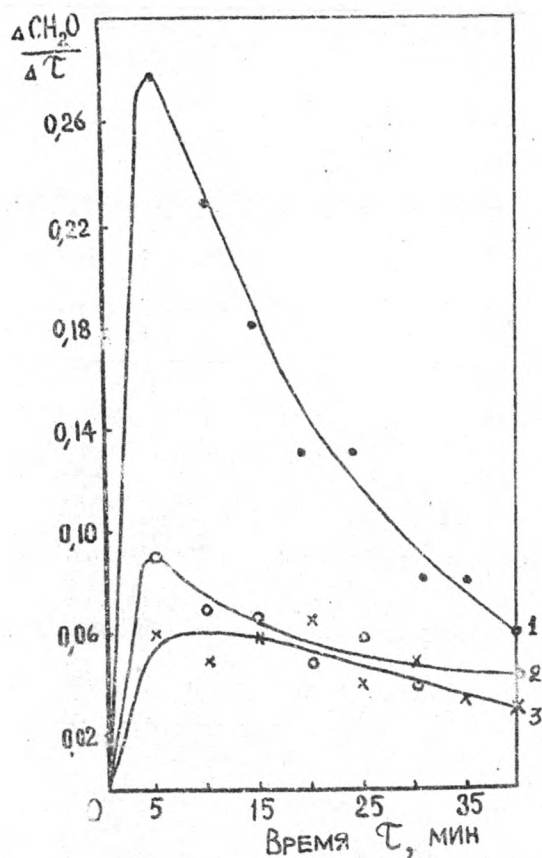
0,17 до 0,046% при снижении мольного соотношения от 1:1,3 до 1:1,1. Как и следовало ожидать, при отверждении КФО, полученного при мольном соотношении карбамида и формальдегида 1:1,3, выделяется значительно больше формальдегида, чем из КФО, полученного при других мольных соотношениях (табл.2). Дифференцированием интегральных кривых получены дифференциальные кривые (рисунок), которые наглядно характеризуют процесс выделения формальдегида во времени и позволяют оценить его количественно. Наиболее интенсивно процесс выделения формальдегида, следовательно и процесс отверждения олигомера, происходит через 5...10 мин после начала нагревания.

Таблица 2

Выделение формальдегида, мг/г, в процессе отверждения КФО при температуре 100°C в зависимости от мольного соотношения исходных компонентов

Время отверждения, мин	Карбамид : формальдегид			Олигомер промышленного производства
	1:1,1	1:1,2	1:1,3	
10	0,052	0,058	0,193	0,170
20	0,119	0,122	0,350	0,350
30	0,216	0,186	0,630	0,400
40	0,274	0,271	0,706	0,440

ДСП, отпрессованные с использованием в качестве связующих синтезированных олигомеров, имели плотность 650...750 кг/м³, что позволяет отнести их согласно ГОСТ 10632-77 к плитам марки П-1. Санитарно-гигиеническая характеристика плит приведена в табл.3. Количество формальдегида, определенное по методу WKI при температуре 22,5±2,5°C, выделившееся на вторые и пятнадцатые сутки после изготовления ДСП, характеризует влияние на этот процесс мольного соотношения исходного КФО. Наименьшее количество формальдегида выделяется из ДСП на КФО, полученном при мольных соотношениях 1:1,2, 1:1,1 и содержащем минимальное количество свободного формальдегида (см.табл.1). Снижение моль-



Выделение формальдегида при отверждении карбамидо-формальдегидных олигомеров, полученных при мольных соотношениях карбамида и формальдегида:

- 1 - 1 : 1,3,
- 2 - 1 : 1,2,
- 3 - 1 : 1,1

ного соотношения исходных компонентов в КФО приводит к некоторому увеличению разбухания и уменьшению прочности плит, однако эти показатели находятся в пределах требований ГОСТ 10632-77.

Таблица 3

Влияние мольного соотношения исходных компонентов
КФО на выделение формальдегида из ДСП

Мольное соотношение карбамида и формаль- дегида	Выделение CH_2O , мг/100 г	
	на 2 сутки	на 15 суток
1 : 1,1	$5,99 \pm 1,11$	$5,17 \pm 0,07$
1 : 1,2	$7,48 \pm 1,65$	$7,41 \pm 1,85$
1 : 1,3	$8,45 \pm 0,69$	$7,92 \pm 2,44$
1 : 1,66	$39,9 \pm 0,94$	$35,6 \pm 0,57$

Известно [2], что в процессе отверждения с поверхности олигомера выделяется незначительное количество формальдегида по сравнению с тем, которое остается в массе отвержденного полимера. Исследован процесс отверждения промышленных образцов смолы марки КФ-МТ при различных температурах с дальнейшей абсорбцией водой формальдегида из массы отвержденной смолы при температуре 90°C (в этих условиях возможен процесс гидролиза смолы). Обнаружено (табл.4), что с возрастанием температуры отверждения увеличивается количество формальдегида, выделившегося с поверхности навески, и уменьшается количество формальдегида, оставшееся в массе. С повышением температуры процесс отверждения происходит быстрее и более полно, это приводит к повышению устойчивости отвержденной смолы к гидролизу. При температуре отверждения КФО 160°C может быть получен полимер, наиболее устойчивый к внешним воздействиям. Количество выделившегося при отверждении с поверхности образцов формальдегида может служить характеристикой глубины процесса отверждения.

Таблица 4

Влияние температуры на выделение формальдегида при отверждении и гидролизе смолы марки КФ-МТ

Температура отверждения, °С	Количество формальдегида, мг/г, выделившееся		
	при отверждении в течение 40 мин	при гидролизе в течение 40 мин	при кислотном гидролизе в те- чение 20 мин
100	0,44	16,4	112,25
120	0,34	6,4	—
140	0,81	3,8	98,16
160	1,66	2,7	99,00

Литература

1. Глухих В.В., Коршунова И.И., Мухина И.В. Изучение процессов выделения формальдегида из карбамидных полимеров // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Свердловск, 1987. Вып. XI. С. 45-50.
2. Доронин Ю.Г., Пригоровская Г.В. Санитарно-химические свойства синтетических смол и материалов на их основе // ВНИПИЭИ леспром. Плиты и фанера. 1984. Вып. 5. С. 16-27.

УДК 674.1.02.022:676.15.021

Г.И.Царев, Н.А.Громова, Г.Н.Цветкова
(Ленинградская лесотехническая академия),
Г.И.Голубев, Э.И.Кукушкин
(Котласский ЦБК)

ПРИМЕНЕНИЕ ОТХОДОВ ЛЕСОХИМИЧЕСКИХ ЦЕХОВ ЦБК В ПРОИЗВОДСТВЕ ДВП

Проведенными нами ранее исследованиями [1, 2] в лабораторных условиях было показано, что применение некоторых отходов, образующихся при химической переработке древесины, позволяет повысить термостабильность древесины в процессе

пропарки и размола. Использовали так называемую "кислую воду", образующуюся при разложении сульфатного мыла под действием серной кислоты.

С целью проверки в промышленных условиях технологического режима обработки щепы "кислой водой", способствующей снижению потери массы древесины при пропарке и размоле, а также уменьшению загрязнения оборотных и сточных вод продуктами гидротермического распада древесины, были проведены опытно-промышленные выработки на Котласском ЦБК.

Выработки проводили на действующем оборудовании цеха ДВП комбината. "Кислую воду" получали из лесохимического цеха комбината, нейтрализовали аммиачной водой до pH 8...9 и подавали в бак постоянного уровня в узле мойки щепы вместо применяемой оборотной воды. Промытая в "кислой воде" щепа служила сырьем для получения древесноволокнистых плит. Технологические параметры производства ДВП в процессе опытной выработки представлены ниже.

Содержание хвойных, %	5,5...25,6
Влажность щепы, %:	
перед мойкой	45,0
после мойки	51,7...56,5
Давление пара в камере пропарки дефибраторов, атм	10,0
Помол массы, ДС	25 .. 27
pH массы:	
до проклейки	4,9...5,3
после проклейки	4,9...5,3
Скорость отливной машины, м/мин.....	16,5
Давление прессования, Па:	
максимальное	55
минимальное	10
Общая продолжительность цикла прессования, мин...	6
Режим термообработки:	
температура, °C	160
продолжительность, ч	4
Режим увлажнения:	
продолжительность, ч	5... 6
давление пара, атм	10

Нейтрализованная "кислая вода" представляет собой жидкость темно-коричневого цвета и содержит органических веществ 2,5, неорганических – 13,5, влаги – 84,0%. В процессе опытно-промышленной выработки было отмечено, что щепа, обработанная нейтрализованной "кислой водой", размалывается легче, чем щепа, обработанная оборотной водой, согласно существующей технологии.

Результаты анализов оборотных и сточных вод (табл.1) показывают, что от 8 до 18% веществ, экстрагируемых серным эфиром, попадает в подсеточные (оборотные) воды, одновременно наблюдается накопление катиона натрия (через 10 ч) до 1000 мг/л. Этот негативный момент может быть устранен выделением сульфата натрия из "кислой воды" перед ее нейтрализацией. Несмотря на накопление в оборотной воде минеральных веществ, содержание сухих веществ уменьшается и одновременно снижается содержание органических. Так, после 10-часовой работы потока содержание органических веществ в оборотной воде сократилось на 40,3%. Эти данные говорят о том, что нейтрализованная "кислая вода" способствует термической устойчивости древесины в процессе пропарки и размола и, как следствие, уменьшению растворимости компонентов древесного комплекса в воде. Результаты изменения потребляемого количества кислорода на окисление органической части подсеточной и сточной вод подтверждают данное заключение.

Применение нейтрализованной "кислой воды" практически не оказало влияния на прочность и набухание древесноволокнистых плит (табл.2). Несколько повысился показатель водопоглощения. Это может быть связано с накоплением в оборотной воде сульфата натрия.

Для подтверждения результатов проведенной выработки была проведена повторная выработка в цехе ДВП Котласского ЦБК. Условия промывки щепы, нейтрализованной "кислой водой", аналогичны условиям первой выработки. Технологические параметры производства ДВП в процессе промышленной выработки представлены далее.

Показатели качества подсеточной (оборотной) и сточной вод во время опытно-промышленной заработки

Продолжительность выработки, ч	Содержание в подсеточной воде, мг/л, веществ			Снижение содержания органич. в-в по отношению к контролю 1, %	По плану факт	Окисляемость воды, мг O ₂ /л		Содержание O ₂ на окисление органики в оборотной воде, де. %
	экстрактных	сухих	минеральных, % от сухих	органических		сточной	оборотной	
Контроль 1	0,42	9200	3,4	8887	64	3880	7360	0
1,0	0,50	8300	14,6	7088	-	-	7200	2,2
2,5	0,60	8300	-	-	160	-	6400	13,0
4,5	0,34	8200	24,1	6224	300	-	-	-
7,0	0,48	8700	34,6	5690	1000	-	4800	34,8
10,0	0,80	7800	32,0	5304	625	-	-	-
11,5	0,60	7300	27,6	5285	550	-	4960	32,6
13,5	0,50	8300	20,9	6565	415	-	-	-
Контроль 2	0,57	9100	17,2	7535	375	-	4260	-

Примечания: 1. Количество экстрактивных в "кислой воде" - 1 мг/л.

2. Контроль 1 и 2 - работа цеха ДВП по традиционной технологии не посредственно до и после выработки.

Таблица 2

Физико-механические показатели древесно-волоконистых плит

Продолжительность выработки, ч	Плотность, кг/м ³	Предел прочности при статическом изгибе, 2 кг/м	Водопоглощение, %	Набухание, %
Контроль 1	934...1013	400...499	28,6...40,4	11,8...18,2
1,0	1072	400	40,8	25,0
2,5	1037	519	32,0	13,3
4,5	1024	449	38,2	16,2
7,0	987	457	33,0	13,8
10,0	1003	430	32,7	12,9
Контроль 2	997...1037	400...489	28,3...35,0	15,6...22,6

Примечание. Показатели плит, изготовленных на потоке не — посредственно перед (контроль 1) и сразу после (контроль 2) выработки.

Породный состав, %:

хвойные 31,0...97,0
лиственные 69,0...3,0

Давление пара в камере пропарки дефибраторов, атм 10,0

Помол массы, ДС 21,8...25,2

pH массы после проклейки 4,6...5,07

Скорость отливной машины, м/мин 16,5

Давление прессования, МПа:

максимальное 55

минимальное 10

Общая продолжительность цикла прессования, мин 6

Режим термообработки:

температура, °C 160

продолжительность, ч 4

Режим увлажнения:

продолжительность, ч 5...6

давление пара, атм 10

Показатели качества подсеточной и сточной вод во время второй промышленной выработки

Таблица 3

Продол- житель- ность выработ- ки, ч	Содержание в подсеточной воде веществ, мг/л				Снижение содержания орга- нических веществ, %	БПК ₅	Снижение потребления дисл. O ₂ при определении БПК ₅ , %	Окисляемость органических веществ, мг O ₂ /л	Снижение потребления O ₂ при определении органических ве- ществ, %	Содержание в сточной воде минеральных веществ, мг/л
	взвешенных	сухих	минеральных, % от сухих	органических						
Контроль	1094	7662	6,1	7209	-	2230	-	5504	-	120
3,20	1382	6876	15,2	5830	19,72	-	-	-	-	-
7,00	1612	7210	10,5	6450	10,40	-	-	-	-	-
16,00	1380	7218	10,0	6494	10,2	-	-	4480	18,6	158
3,00	592	5558	6,4	5202	-	2160	-	3760	-	72
6,00	470	5926	9,1	4840	7,0	-	-	-	-	-
12,00	604	6216	5,4	5878	-	1560	27,8	3200	16,0	296
28,00	342	3230	16,6	2094	48,2	2060	4,7	4920	-	486
Контроль	658	5088	7,7	4696	-	660	-	1920	-	54
Контроль	-	-	-	-	-	1440	-	3600	-	2158
1,30	-	-	-	-	-	680	52,8	3040	15,6	364
3,30	-	-	-	-	-	540	62,5	2160	40,0	342
22,30	-	-	-	-	-	840	-	3040	-	132

Таблица 4

Физико-механические показатели древесно-волокнистых плит

Продолжи- тельность выработ - ки, ч.	Плотность, кг/м ³	Предел прочности при статическом изгибе, МПа		Водопогло- щение, %	Набухание, %
		после пресса	готовых		
Контроль	938...941	317...374	377...424	34,1...38,3	16,6...18,8
2	969	318	369	40,2	24,4
4	962	317	393	34,7	25,0
6	976	365	417	31,5	17,2
8	950	354	409	32,7	20,0
10	955	352	398	21,3	19,4
12	968	340	400	23,1	18,7
14	982	327	396	35,2	18,2
16	1053	332	437	32,4	17,8
18	986	274	331	40,8	20,0
20	1015	337	419	33,8	18,7
22	990	306	394	30,4	19,8
24	1062	317	392	26,0	16,6
26	1067	341	424	27,1	19,7

Результаты анализов оборотных и сточных вод и показатели качества древесно-волоконистых плит представлены в табл.3 и 4.

Как видно из представленных данных, обработка щепы, нейтрализованной "кислой водой", снижает количество органических веществ в оборотной воде на 10...48 и потребление кислорода на окисляемость — на 18...60%.

Применение нейтрализованной "кислой воды", как и при первой выработке (см.табл.2), практически не оказало влияния на качество древесно-волоконистых плит.

Таким образом, применение "кислой воды" в нейтрализованном виде для обработки щепы перед пропаркой снижает потери древесного сырья при пропарке, размоле и формовании ковра в виде водорастворимых веществ и вызывает уменьшение загрязнения оборотных и сточных вод продуктами гидро-термической деструкции древесины, не оказывая при этом негативного влияния на качество древесно-волоконистых плит.

Литература

1. Царев Г.И., Громова Н.А., Цветкова Г.Н. Химическая модификация древесины в процессе изготовления древесно-волоконистой массы/ /Теоретические аспекты модифицирования древесины. Рига, 1983. С.128-129.

2. Громова Н.А., Царев Г.И., Цветкова Г.Н. Влияние химических добавок при пропарке щепы на свойства массы/ / Технология древесных плит и пластиков: Межвуз.сб. Свердловск, 1985. С.10-17.

УДК 674.817-41.001.5

В.Н.Марцупь, Т.В.Сухая
(Белорусский технологический институт),
С.К.Ходынюк
(ПО "Витебскдрев")

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКТОВ ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ РАЗЛИЧНЫХ ПОРОД. КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭКСТРАКТОВ

При производстве древесно-волоконистых плит (ДВП) мокрым способом значительная часть древесного вещества разрушает в ходе пропаривания щепы, размола и в последующем удаляется из волокнистой массы на стадии отлива и формирования ковра, но в зависимости от принятой системы оборотного водоснабжения входит в состав волокнистого ковра и в определенной мере влияет на качество получаемых плит [1].

Характерно, что физико-механические показатели ДВП и состав сточных вод специфичны для каждого из предприятий даже в том случае, если они имеют практически одинаковое соотношение хвойных и лиственных пород в древесном сырье, однотипные производственные линии и схожие технологические режимы. По нашему мнению, в наибольшей степени это определяется индивидуальным породным составом сырья, так как известно, что каждая древесная порода имеет свои отличительные особенности как в отношении анатомического строения, так и химического состава. В связи с этим представляет интерес сравнение состава экстрактов, полученных из древесины разных пород, в условиях, принятых при производстве ДВП.

В эксперименте использовали щепу, полученную из древесины сосны, ели, осины, березы и ольхи с известным содержанием коры. Размол щепы в лабораторном дефибраторе (установка фирмы "Земак") проводили после 4-минутного пропаривания при температуре 190°C до достижения одинаковой для всех пород древесины степени помола 22...23 ДС. Для получения

экстрактов волокнистую массу разбавляли водой температурой 50°C до концентрации 5...6%, перемешивали в течение 30 мин и отжимали до сухости 30...32%. Полученный отжим (экстракт) подвергали анализу.

Гель-хроматографическое исследование экстрактов проводили по методике, описанной в [2], на хроматографической колонке диаметром 1,5 см и высотой слоя геля сефадекса

50...52 см. Элюэнтom служил 0,1 М раствор хлористого натрия. Отбор фракций осуществляли с помощью хроматографического коллектора. Скорость элюирования составляла 22...25 мл/ч. В элюате определяли содержание углеводов и лигнина по методике [3]. Отнесение площадей кривой элюирования к низкомолекулярной (меньше 500), средней (500...10000) и высокомолекулярной фракциям проводили исходя из расположения кривых элюирования глюкозы, этилгалактозы, арабиноза и декстрана голубого, полученных в аналогичных условиях. Молекулы с молекулярной массой больше 10000 элюировались до 46, 500...10000 – в пределах 46...90, низкомолекулярная фракция – выше 90 мл.

Измерение оптической плотности и получение УФ-спектров проводили на спектрофотометре СФ-16. Количество углеводов в сухом остатке экстрактов определяли по содержанию восстанавливающих веществ, содержание лигнина – по Комарову с поправкой на растворимость (по данным УФ-спектров).

Результаты определения некоторых характеристик полученных экстрактов представлены в табл.1.

Как показывает анализ табл.1, различные виды древесного сырья после пропаривания и размола существенно отличаются содержанием веществ, экстрагируемых водой. Для хвойной древесины таких веществ определено почти в два раза больше, чем для лиственной, что, вероятно, связано с наличием коры, которой в хвойной древесине, используемой в эксперименте, также значительно больше, чем в лиственной. Характерно повышенное содержание веществ, переходящих в водную фазу, для древесины осины. Значения pH экстрактов близки для всех пород, но для лиственной древесины юги, как и ожидалось, ниже. Это определяет повышенную кислотность массы при использовании для производства плит лист-

Таблица 1

Состав экстрактов волокнистой массы разных пород древесины

Порода древесины	Содержание коры, %	Сухой остаток экстракта, % к массе абсолютно сухой древесины с корой перед размолотом	pH экстракта	Содержание, % к сухому остатку экстракта	
				углеводов	веществ, определяемых как лигнин
Сосна	14,2	9,7	3,61	53,7	29,9
Ель	7,0	8,8	3,61	-	-
Осина	3,0	8,3	3,48	47,8	27,8
Береза	3,5	5,4	3,57	49,9	30,1
Ольха	2,8	5,7	3,43	-	-

венной древесины. Имеются некоторые отличия и в содержании углеводов и лигнина в сухих остатках экстрактов.

В табл.2 и на рис.1, 2 приведены данные гель-хроматографического исследования экстрактов масс, освобожденных от взвешенных веществ.

Таблица 2

Относительное содержание фракций, %, растворенных веществ экстрактов

Порода древесины	Углеводы			Вещества, определяемые как лигнин		
	НМ	СМ	ВМ	НМ	СМ	ВМ
Сосна	26,7	50,3	22,8	89,7	6,0	4,3
Осина	27,6	48,1	24,3	89,6	5,3	5,1
Береза	28,3	62,3	9,4	93,6	5,4	1,0

Примечание. НМ, СМ и ВМ – соответственно низко-, средне- и высокомолекулярная фракции.

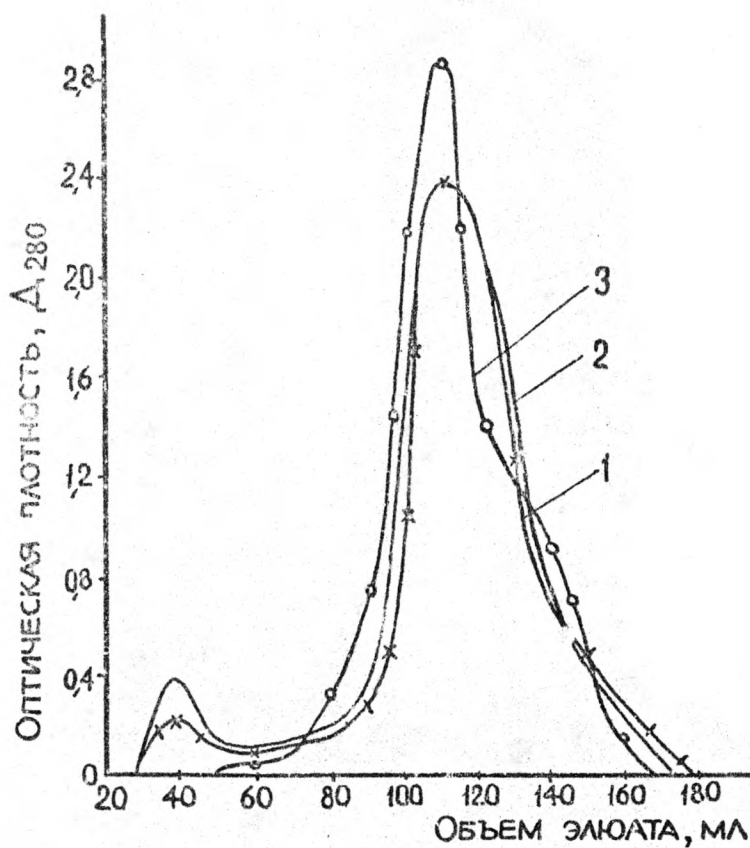


Рис.1. Кривые гель-фильтрации веществ, определяемых как лигнин:
1 - сосна, 2 - осина, 3 - береза

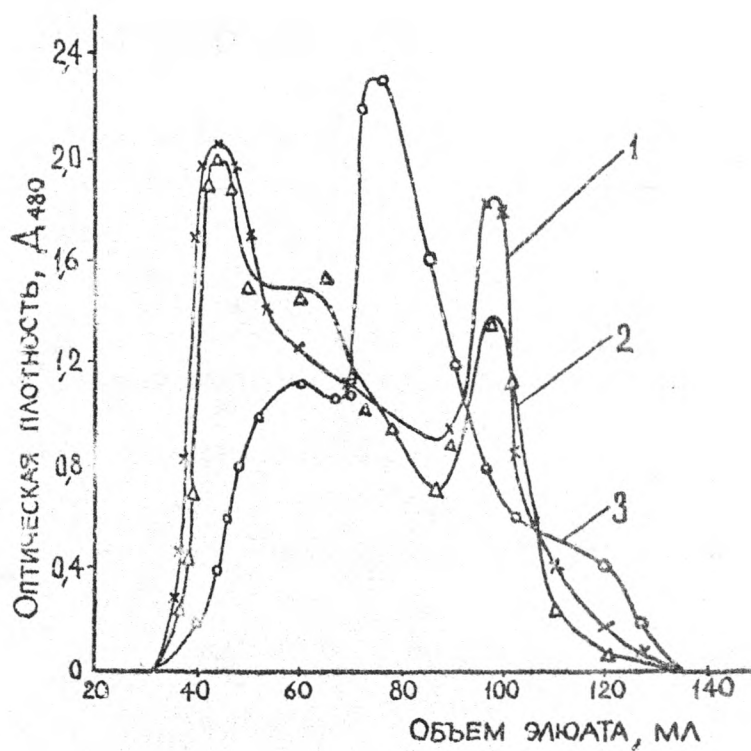


Рис.2. Кривые гель-фильтрации углеводов:
1 - сосна, 2 - осина, 3 - береза

Как видно из приведенных данных, вещества, определяемые как лигнин, во всех экстрактах волокнистой массы представлены, в основном низкомолекулярными соединениями, которых в наибольшем количестве содержит береза. Средне- и высокомолекулярные фракции лигнина составляют небольшую долю в объеме всех экстрактов. Кривые гель-фильтрации ароматических веществ древесного вещества разных пород подобны, что свидетельствует об однотипности структурных фрагментов. Однако они имеют характерную отличительную особенность, обнаруженную при изучении УФ-спектров экстрактов (рис.3).

Судя по большому поглощению в длинноволновой области УФ-спектра, вещества хвойных пород содержат больше сопряженных хромоформных группировок, чем вещества лиственных пород, т.е. обладают большей реакционной способностью [4].

Углеводные компоненты экстрактов разных пород древесины имеют широкое молекулярно-массовое распределение. Их гель-хроматограммы существенно различаются (см.рис.2). Экстракты массы из осины содержат наибольшее количество высокомолекулярной фракции, а из березы – средне- и низкомолекулярной.

Полученные сведения о различиях в составе экстрактов волокнистой массы древесины разных пород могут способствовать объяснению некоторых особенностей, возникающих при сокращении объемов водопотребления при производстве ДВП; разных значений прочности и водостойкости плит при одинаковой концентрации оборотной воды и возникновения на поверхности плит плесени и грибов [5].

При очистке сточных вод катионными полиэлектролитами более высокой эффективности по удалению углеводов можно ожидать при использовании древесины сосны и осины и меньшей – при переработке березы. Лигнин должен хорошо удаляться из технологических вод от переработки любой из исследуемых пород древесины. Однако при одинаковой концентрации загрязнений в сточных водах показатель биологической потребности в кислороде (БПК) будет наибольшим для сточных вод от переработки древесины березы, так как известно, [6], что предельное значение БПК для низкомолекулярных углеводов в 2 раза больше, чем для высокомолекулярных.

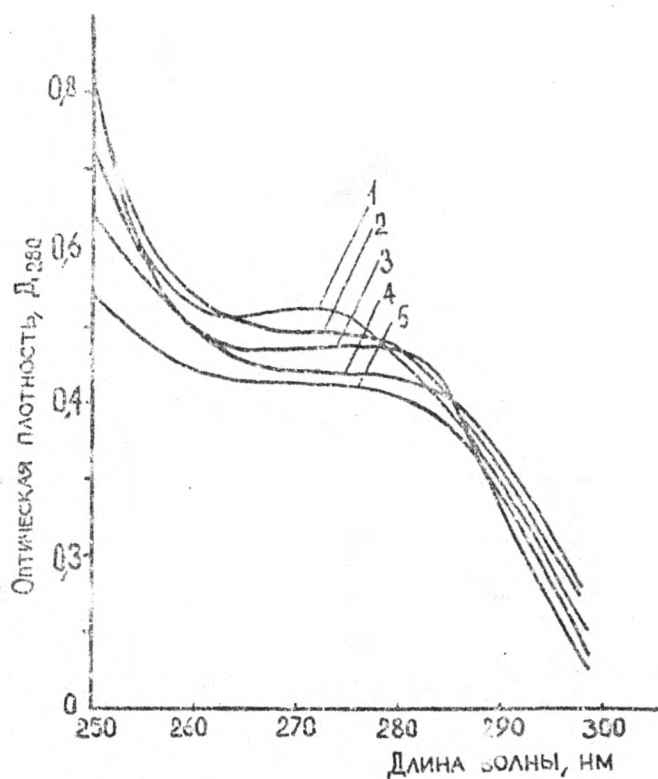


Рис.3. УФ-спектры экстрактов:
1 - осина, 2 - береза, 3 - ольха, 4 - сосна, 5 - ель

Литература

1. Dallons V. In-plant pollution control in the hard board industry // *Forest Products Journal*. 1979. V.29 №6. P. 70-74

2. Алексеев А.Д., Сухая Т.В., Марцуль В.Н. Химические изменения технологических вод при многократном использовании в производстве древесно-волоконистых плит. // *Химическая переработка древесины: Межвуз. сб. науч. трудов*. Л., 1982. С.80-85.

3. Арончик Б.М., Крейцберг З.Н. Определение углеводов в лигноуглеводных комплексах фенол-сернокислотным методом // *Химия древесины*. Рига, 1972. Вып.15. С.126-129.

4. Сухая Т.В., Резников В.М. Влияние кислотной обработки древесины на реакционную способность лигнина в условиях сульфитной варки целлюлозы // *Химия древесины*. Рига, 1968. Вып.1. С.223-225.

5. Скрובה Н.И., Пашков Н.М. Влияние оборотных вод на качество древесно-волоконистых плит. ВНИПИЭЛеспром. Плиты и фанера. 1978. № 8. С.9.

6. Back E.L. Note on dissolution of wood materials during pressurized, and water pollution consequences // *Svensk papperstidn*. 1974. V.77. №11. P. 394 - 396.

УДК 674.817-41

Н.В.Липцев, С.Г.Карасев
(Ленинградская лесотехническая академия)

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ДВП

Целью работы являлось нахождение эмпирических зависимостей определения продолжительности пропаривания еловой щепы при изменении температуры греющего пара, исключая дополнительные потери древесины при изменении режимов произ-

водства и являющихся основой для построения диаграмм работы дефибраторов.

Кинетика процесса гидротермической обработки подробно изучена для сосновой, березовой и осиновой древесины [1...4]. Исследования на еловой древесине проведены по методикам, разработанным ранее для сосновой и березовой древесины с применением неразрушающего метода крутильных колебаний. Плотность еловой древесины $\rho_0 = 475 \pm 25 \text{ кг/м}^3$. Характеристиками свойств древесины являлись динамический модуль сдвига, логарифмический декремент колебаний и время запаздывания.

Как показывают полученные результаты (таблица), кинетика изменения свойств еловой древесины в процессе гидротермической обработки имеет много общего с кинетикой свойств сосновой древесины и значительно отличается от кинетики для исследованных лиственных пород (березы и осины). Температура первого релаксационного перехода у еловой и сосновой древесины одинакова и равна 100°C . Температура максимального упрочнения в области структурирования у еловой древесины также соответствует таковой для сосновой древесины — 110°C . Однако область вторичного размягчения у еловой древесины начинается раньше (при температурах, близких к 140°C), чем у сосновой древесины ($150...160^\circ\text{C}$), но разрыхление структуры при превышении указанной температуры идет значительно медленнее, чем для лиственных пород, как у сосновой древесины. Значения показателей эффективного коэффициента диффузии при изменении температуры обработки от 20 до 180°C меняются от $1,0$ до $2,90 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ в таком же интервале, как и для сосновой древесины, с небольшими отличиями в том, что при низких температурах (до 60°C) у еловой древесины изменения коэффициента происходят медленнее, а при высоких температурах (более 140°C) быстрее, чем у сосновой древесины. Энергия активации процесса адсорбции одинакова для хвойных пород древесины и значительно ниже значений таковой для лиственных пород.

По сравнению с сосновой древесиной еловая имеет более равномерное изменение свойств в исследованном температурном интервале (до 180°C). Участки изменения предельной

Показатели динамического модуля сдвига еловой древесины^х.

Температура, °С	$\frac{G_t}{G_n} 100, \%$	Время мин				$G_{равн.} \%$
		4	8	16	32	
20	100,0	98,5	96,8	93,9	90,0	83,6
40	83,3	82,1	81,0	79,2	76,5	72,5
60	68,3	67,0	66,0	64,1	61,7	58,0
80	53,3	51,6	60,2	47,8	47,6	46,4
100	34,0	39,1	32,5	32,2	31,2	29,5
120	28,3	25,6	24,7	23,8	23,6	22,8
140	25,3	24,5	23,4	22,0	20,4	19,0
160	23,3	22,0	21,4	19,9	19,0	18,3
180	19,7	18,3	17,4	16,2	15,3	15,0

^х Здесь и далее подразумевается относительный модуль сдвига, т.е. модуль сдвига в процентах по отношению к исходному его значению при 20°С.

температуры в зависимости от степени снижения модуля сдвига менее выражены и ближе расположены к средней кривой, описываемой линейной функцией. Значения коэффициента пропорциональности K и времени τ_0 , учитывающем влияние продолжительности нагревания до требуемого значения модуля сдвига, являются общими для всех исследованных пород древесины. Эмпирическое выражение для определения продолжительности обработки еловой древесины τ в области температур, применяемых в производстве древесно-волокнистых плит (оптимальный режим 180°С - 4 мин), определяется как

$$\tau = \frac{201 - 1,94\Delta G}{t - 563 + 136\ln(100 - \Delta G)},$$

где ΔG = 70...80 степень снижения относительного модуля сдвига, %

t - температура обработки, °C.

Минимальные тепловые затраты на гидротермическую обработку еловой древесины при предельной температуре 174°C составляют 1300 кДж/кг на нагревание до предельной температуры и 46,7 кДж/кг на выдержку при этой температуре. Они соответствуют расходам тепла на обработку абсолютно сухой древесины, а не на 1 т влажной, как рассчитывалось в предыдущих работах.

Таким образом, исследованные породы древесины по изменению упруговязких свойств в процессе гидротермической обработки довольно четко подразделяются на две группы - хвойные и лиственные - с малым расхождением внутри групп.

Литература

1. Ерыхов Б.П., Липцев Н.В., Чибирев В.Е. Исследование вязкоупругих свойств древесины применительно к размолу щепы // Изв. вузов. Лесной журнал, 1979, № 4, С.61-66.
2. Ерыхов Б.П., Липцев Н.В., Чибирев В.Е. Определение эффективного коэффициента диффузии с помощью динамического модуля сдвига // Изв. вузов. Лесной журнал, 1981, № 4, С.70-75.
3. Липцев Н.В., Мозалевская Е.И. Исследование гидротермической обработки осино́вой древесины // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Свердловск, 1982, С.111-123.
4. Липцев Н.В., Чибирев В.Е. О температурно-временной эквивалентности гидротермической обработки сосновой древесины в производстве древесно-волоконистых плит // Химическая и механическая переработка древесины и древесных отходов: Межвуз. сб. Л., 1981. Вып. УП. С.87-91.

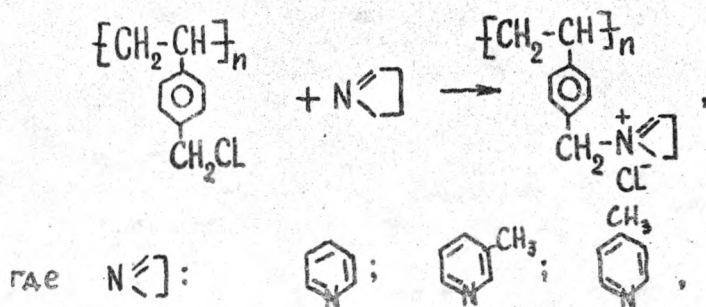
УДК 647.817-41

Т.Д.Балакина, В.Г.Бурындин, И.В.Москвина
(Уральский лесотехнический институт)

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФЛОКУЛЯНТОВ НА ПРОЦЕСС ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНО-ВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

В настоящее время вопросам разработки и внедрения технологических процессов, обеспечивающих снижение отходов и их максимальную утилизацию, а также систем использования воды по замкнутому циклу уделяется большое внимание. Одним из производств с высоким удельным водопотреблением является производство древесно-волоконистых плит (ДВП) мокрым способом [1, 2].

В данной статье приведены результаты изучения влияния флокулянтов на эффективность очистки сточных вод производства ДВП методами флокуляции и флотации. Объектом исследования служили сточные воды производства ДВП мокрым способом (общий сток из бассейна оборотных вод) с содержанием взвешенных частиц 5000 мг/л, pH= 4,2...4,8. В качестве флокулянтов использовали катионные полиэлектролиты, полученные путем взаимодействия хлорметилированного полистирола с пиридиновыми основаниями по схеме



а также промышленные образцы ВА-2, ВПК-402.

К исследуемой сточной воде добавляли необходимое количество 1-процентного водного раствора флокулянта и перемешивали в течение 1 мин. Затем сточную воду с реагентом переливали в мерный цилиндр для отстаивания или подвергали флотационной обработке. Флотационная установка состояла из стеклянной колонки диаметром 29 мм и высотой 250 мм, микрокомпрессора и реометра для измерения расхода воздуха.

Воздух подавался снизу через фильтр Шотта № 4. Остаточное содержание взвешенных частиц в сточной воде определяли фотоколориметрическим методом на приборе ФЭК-56М с помощью предварительно построенного градуировочного графика.

На рис.1 представлены кинетические зависимости процесса флокуляции при расходе флокулянта 800 мг/л. Наиболее интенсивно процесс очистки протекает в первые 30 мин отстаивания. При дальнейшем увеличении продолжительности очистки степень извлечения взвешенных частиц остается практически постоянной. Аналогичная зависимость выявлена и для степени уплотнения осадка.

При изучении эффективной очистки сточных вод специально синтезированными флокулянтами, содержащими в структуре молекул различные гетероциклы, установлено, что природа гетероцикла не оказывает существенного влияния на степень очистки сточных вод. Это обстоятельство очень важно для технологии, так как позволяет использовать при получении флокулянтов техническую фракцию пиридиновых оснований вместо чистых гетероциклических аминов.

На рис.2 представлена зависимость степени очистки от концентрации промышленных флокулянтов ВА-2 и ВПК-402. Оптимальная концентрация флокулянта и достигаемая степень очистки существенно зависят от природы флокулянта. Для хлорида полидиметилдиаллиламмония (ВПК-402) при концентрации флокулянта 500 мг/л достигается высокая степень очистки методом отстаивания – 93...96%. При использовании для очистки флотации получены также высокие степени извлечения при концентрации флокулянта выше 500 мг/л. Следует отметить,

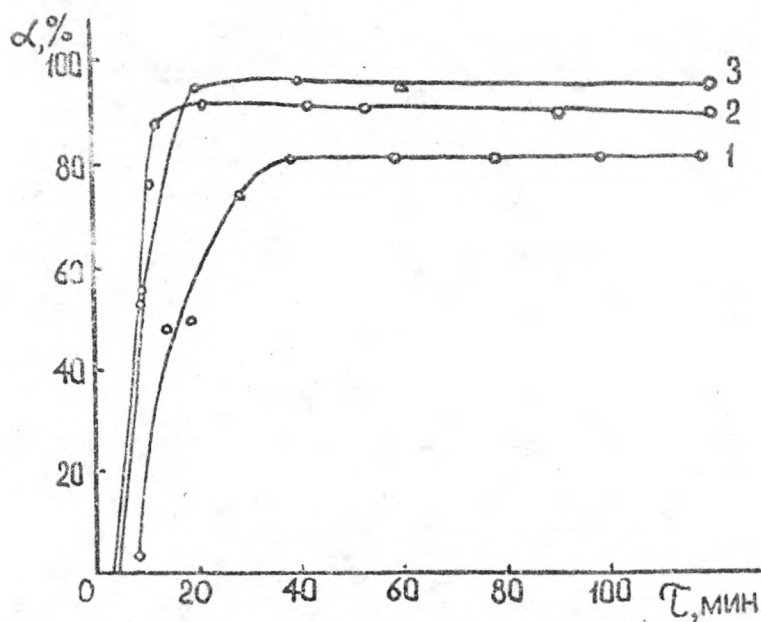


Рис.1. Кинетика флокуляции при использовании в качестве флокулянта хлорида полибензилдиметиламмония (1), ВА-2 (2) и ВПК-402 (3)

что использование флотации дает возможность сократить продолжительность очистки с 30 до 3 мин и уменьшить влажность твердого продукта. Для хлорида поли-4-винил-*N*-бензилтриметиламмония (ВА-2) характерно существенное отличие в его влиянии на процессы отстаивания и флотации. При оптимальной дозе флокулянта 600...700 мг/л в процессе отстаивания достигается степень очистки 91...92%. При дальнейшем увеличении концентрации ВА-2 наблюдается снижение степени очистки. Использование ВА-2 во флотационном процессе позволяет достигнуть степени очистки 80%, что объясня-

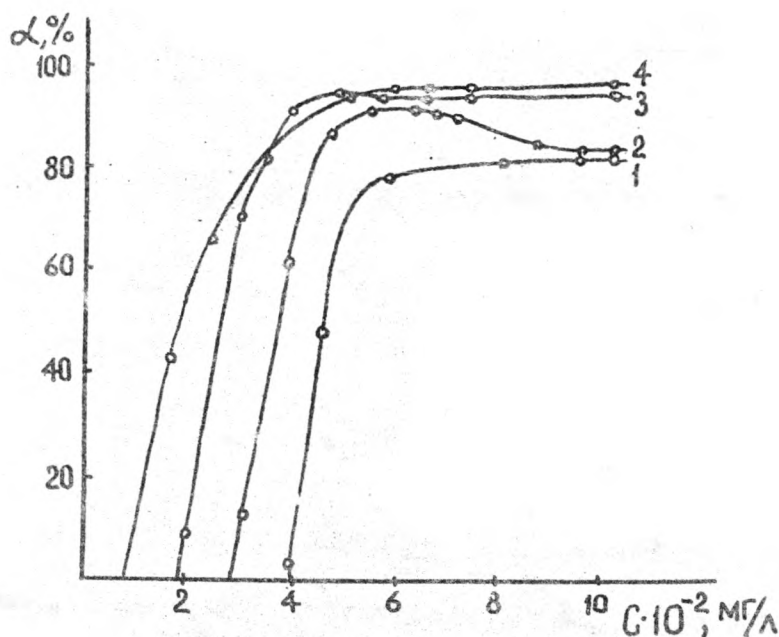


Рис.2. Зависимость степени очистки от концентрации флокулянта ВА-2 (1,2) и ВПК-402 (3,4) при флотации (1,4) и отстаивании (2,3)

ется некоторым стабилизирующим действием избытка флокулянта на исследуемую дисперсную систему.

Таким образом, высокая эффективность очистки сточных вод производства ДВП от взвешенных веществ достигается при использовании флокулянта ВПК-402.

Исследование зависимости электрокинетического потенциала взвешенных частиц от концентрации флокулянта показывает, что в области оптимальных концентраций ξ - потенциал частиц близок к нулю, т.е. максимальная степень очистки и минимальный объем осадка наблюдаются тогда, когда за счет

адсорбции катионного флокулянта на поверхности взвешенных частиц происходит нейтрализация отрицательного ζ - потенциала.

Литература

1. Бирюков В.И., Пашков Н.М., Корабельникова Г.А. Промежуточная очистка и система водоиспользования в производстве древесно-волоконистых плит//ВНИПИЭИДеспром. Охрана окружающей среды. 1983. Вып.5. 44 с.
2. Алексеев А.Д., Сухая Т.В., Марцуль В.Н. Химические изменения технологических вод при многократном использовании в производстве древесно-волоконистых плит//Химическая переработка древесины: Межвуз.сб.науч.тр. Л., 1982. С.80-85.

УДК 674.814

М.Э.Крогиус, Н.В.Липцев
(Ленинградская лесотехническая академия)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА В КАЧЕСТВЕ АНТИСЕПТИКА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ

Крупнотоннажным отходом гидролизной промышленности является лигнин. Ежегодно на гидролизных предприятиях страны его образуется более 1,9 млн.т (на АСВ) и только треть находит промышленное применение [1]. Изыскание новых путей рационального использования гидролизного лигнина является актуальной задачей. Решение ее позволит резко увеличить комплексность использования древесного сырья.

Ранее были проведены работы по исследованию возможности использования гидролизного лигнина в производстве древесных плит различного назначения [2...4]. Однако все разработанные способы приводили к получению плит с низкими качественными показателями и высокой плотностью. Исследование биостойкости в этих работах не проводилось.

Повышения физико-механических свойств плит можно достигнуть применением синтетических смол в качестве связующих веществ. Применение традиционных антисептиков при получении биостойких плит не всегда является целесообразным, так как приводит к заметному снижению прочности и водостойкости плит и значительному повышению их себестоимости. Гидролизный лигнин или его сочетания с различными минеральными вяжущими веществами являются биостойкими материалами [5, 6]. Кафедрой технологии древесных пластиков и плит ЛТА им.С.М.Кирова разработаны и опробованы технологические процессы получения древесно-волоконистых и древесно-стружечных плит, обладающих высокой стойкостью при воздействии микроорганизмов, а также высокой сохранностью физико-механических свойств при биостарении.

Целью проведенных исследований явилось определение возможности получения биостойких твердых древесно-волоконистых плит сухого формирования и древесно-стружечных плит, обладающих высокими физико-механическими свойствами, с использованием гидролизного лигнина и определение оптимальных количеств вводимых лигнина и синтетических связующих, необходимых для поддержания показателей плит на уровне требований современных стандартов до и после биостарения.

Для получения твердых древесно-волоконистых плит сухим способом использовалась ранее разработанная методика [2, 7] но гидролизный лигнин вводился в волокнистую массу предварительно отфракционированным через сито с диаметром отверстий 0,75 мм (фракция 0,75/0). В качестве сырья использовались гидролизный лигнин Кировского БХЗ, перерабатывающего более 75% лиственного сырья; для древесно-волоконистых плит – промышленная масса Шекснинского ЗДВП со степенью помола 19 ДС с преимущественным содержанием лиственных пород древесины ($>70\%$), гидрофобные вещества при изготовлении плит не использовались; для древесно-стружечных плит – стружка, полученная в лабораторных условиях на дисковом станке из березовой древесины, толщиной 0,4 мм. В качестве связующих веществ использовались смола СФЖ-3014 для древесно-волоконистых плит и карбамидная смола КФ-МТ для древесно-стружечных плит. Режим прессования древесно-волоконис-

тых плит: температура плит пресса 190°C, удельное давление прессования 5,5 МПа, выдержка в прессе 0,75 мин/мм толщины готовой плиты. Термообработка плит не проводилась. Режим прессования древесно-стружечных плит: температура плит пресса 160°C, удельное давление прессования 2,5 МПа, выдержка в прессе 0,35 мин/мм толщины готовой плиты. При испытаниях плит определялись плотность, разрушающее напряжение при статическом изгибе, водопоглощение и набухание (разбухание).

Биостойкость древесно-волоконистых плит определяли на вермикулите, используя в качестве тест-организмов пленчатый домовый гриб *Caniphora puteana* (штамм 7-76) и плесневой гриб *Chaetomium globosum* Kunze (штамм 6-76), оба из микотеки ЛТА. *Caniphora put* – целлюлозоразрушающий гриб, а *Ch.globozum* лигноразрушающий. Потеря массы при биостарении определялась по стандартной методике, биостойкость древесно-стружечных плит – по результатам шестимесячных натурных испытаний. Полученные результаты представлены в табл.1,2.

При изготовлении древесно-волоконистых плит варьировалось содержание гидролизного лигнина и смолы. Как показывают результаты испытаний плит, представленные в табл.1, введение до 30 мас.% гидролизного лигнина со смолой СФЖ-3014 в композицию плит не снижает показателей их физико-механических свойств. При содержании смолы 3 мас.% и более физико-механические свойства лигносодержащих древесно-волоконистых плит полностью удовлетворяют требованиям стандартов. Показатель точности полученных результатов при обработке последних методами вариационной статистики не превышал 5%. Сравнение потери массы плит при испытаниях на биостойкость на культурах грибов *Caniphora puteana* и *Ch.globozum* Kunze показало, что основным дереворазрушающим грибом является *Caniphora put*. Его присутствие в среде приводит к потере массы у контрольных плит в 20 раз больше, чем в присутствии плесневого гриба *Chaetomium gl*. Однако и в этом случае введение 20 мас.% гидролизного лигнина в состав древесно-волоконистой плиты достаточно для получения биостойких плит (потеря массы не более 5%) [8]. При использовании плесневого гриба *Ch.globozum* потеря массы плит, изготовленных с примени-

Таблица 1

Свойства древесно-волокнистых плит

Содержание связующего, мас. %	Плотность, кг/м ³	Сопротивление статическому изгибу, МПа	Водопоглощение, %	Разбухание, %	Потери массы при биостарении, %	
					<i>Caniophora puteana</i>	<i>Chaetomium globosum</i> Kunze
5	1016	58,6	19,1	20,8	46,05	2,40
4	1012	50,4	27,4	21,7	46,04	2,39
3	1005	41,3	35,0	25,0	46,44	2,34
2	940	28,2	34,8	25,0	48,00	2,15
10% гидролизного лигнина						
5	1020	56,8	23,5	24,4	8,04	1,42
4	1016	52,4	31,1	22,1	8,12	1,53
3	1001	41,0	33,8	23,1	8,11	1,455
2	953	26,4	35,0	25,0	8,01	1,38
20% гидролизного лигнина						
5	1024	57,0	24,5	19,68	2,08	1,39
4	1005	54,1	30,0	21,2	1,91	1,28
3	1008	40,2	33,8	22,4	2,14	1,41
2	998	26,6	35,0	24,9	2,02	1,35
30% гидролизного лигнина						
5	1041	55,2	18,9	14,2	1,41	0,91
4	1015	49,5	21,2	18,2	1,41	0,98
3	1008	41,0	31,2	22,0	1,45	0,99
2	959	25,6	32,65	24,0	1,52	1,08

ем фенолоформальдегидной смолы СФЖ-3014, во всех исследованных случаях не превышала 5%.

Для исследования биостойкости древесно-стружечных плит были изготовлены трехслойные плиты, содержащие лигнин во внутреннем слое (10...30% от массы слоя), и однослойные плиты с таким же содержанием лигнина. Количество вводимой карбамидной смолы составляло 10% для внутреннего слоя и 12 для наружных слоев. В слоях древесно-стружечной плиты, где содержался гидролизный лигнин, стандартный отвердитель (хлористый аммоний) не применялся из-за сильной кислотности среды, создаваемой гидролизным лигнином. Аналогично были изготовлены древесно-стружечные плиты (однослойные).

По своим физико-механическим свойствам полученные плиты соответствовали требованиям стандарта на плиты марки П-2 [7]. Они подвергались натурным испытаниям в течение шести месяцев. При введении 30 мас.% гидролизного лигнина в состав среднего слоя исследуемые плиты удовлетворяют требованиям по биостойкости. Удовлетворительная биостойкость достигается при 20 мас.% лигнина (показатели ниже, чем при введении 30% лигнина, но физико-механические свойства лучше). Для древесно-стружечных плит большое значение имеет показатель формоустойчивости после биологического старения. Он рассчитывался по формуле:

$$K_{\phi} = (1-P) \cdot 100 ,$$

где K_{ϕ} — коэффициент сохранности формы, %, P — относительное увеличение показателя набухания после биологического старения, доли.

$$P = \frac{H_I - H_0}{H_0} ,$$

где H_0 — величина разбухания до испытаний на биостойкость, %
 H_I — величина набухания после испытаний плит на биостойкость, %.

Величина этого показателя (табл.2) при содержании гидролизного лигнина в плитах 20 и 30 мас.% близка к идеальному значению — единице. Во всех случаях введение гидролизного лигнина способствует повышению биостойкости плит.

Таблица 2

Свойства древесно-стружечных плит

Содержа- ние гид- ролизного лигнина в плите, мас. %	Плотность, кг/м ³			Сопротивление ста- тическому изгибу, МПа			Разбухание, %			Потеря массы, %	Формоус- тойчивость, %
	по натураль- ным испытаниям	после натур- ных испыта- ний	после на- турных ис- пытаний	по натур- ным испы- таниям	после на- турных ис- пытаний	до натураль- ных испытаний	после натур- ных испыта- ний	до натураль- ных испыта- ний			
Однослойные плиты толщиной 10 мм											
0	725	715	19,7	12,4	19,4	32,5	25,0	2,45			
10	741	740	17,5	15,5	19,9	22,64	14,4	1,15			
20	756	750	21,5	19,8	19,9	19,4	6,2	1,05			
30	764	760	13,4	13,0	14,6	18,5	4,6	1,10			
Трехслойные плиты толщиной 18 мм ^х											
0	752	715	15,7	12,4	19,9	34,9	26,8	2,50			
10	774	723	21,4	18,9	18,4	32,1	18,4	1,30			
20	802	765	25,2	22,4	16,6	24,2	9,9	1,08			
30	770	735	22,1	19,8	16,6	27,3	4,9	1,04			

^х Гидролизный лигнин содержится только в среднем слое.

Территориально производство лигносодержащих древесных плит можно организовать там, где расстояния между гидролизным заводом и предприятиями по изготовлению плит небольшие, так как высокие транспортные расходы могут существенно снизить экономический эффект, который складывается из экономии древесного сырья и составляет до 20 руб. на каждую тонну используемого лигнина. Для древесно-стружечных плит он составит 0,45...1,35 руб. на 1 м³ плит, а для древесно-волоконистых — от 10 до 35 руб. на 1000 м².

Выводы

1. Показана принципиальная возможность использования гидролизного лигнина в качестве антисептирующей добавки в производстве древесных плит различного назначения.
2. Для получения биостойких древесно-волоконистых плит сухого способа формования необходимо присутствие в композиции 20 мас.% гидролизного лигнина. Для получения однослойных древесно-стружечных плит необходимо присутствие в композиции плиты 30 мас.% гидролизного лигнина, для многослойных древесно-стружечных плит концентрацию лигнина во внутренних слоях нужно увеличить для достижения необходимой биостойкости.
3. Использование гидролизного лигнина в составе плит при наличии связующих веществ не снижает их физико-механические показатели.
4. Минимальный экономический эффект при использовании гидролизного лигнина в производстве биостойких древесных плит составит до 20 руб. на тонну расходуемого лигнина.

Литература

1. Казарновский А.М. Использование лигнина в качестве наполнителя полимерных материалов /ОНТИТЭИмикробиопром. М., 1982. 56 с.
2. Использование гидролизного лигнина в производстве древесно-волоконистых плит сухим способом/Гапон И.И., Дмитриева Г.М., Шишкина А.П. и др.//Технология древесных плит и пластика. Свердловск, 1980. С.34-44.

3. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. 3-е изд. - М., 1983.- 213 с.
4. Изучение биостойкости лигнодревесно-волоконистых плит / Крогиус М.Э., Гашкова М.Я., Раскин М.Н. и др. // Технология древесных плит и пластиков. Свердловск, 1984. С.105-109.
5. Селиванов В.М., Левдикова В.Л. Новые строительные материалы на основе технического лигнина // Химия и использование лигнина. Рига, 1974. С.421-427.
6. Шарков В.И. Гидролизное производство. М., 1973. 408 с.
7. А.с. 1089096 СССР, МКИ³ В29 5 /00. Антисептик / М.Э.Крогиус, Н.В.Липцев, А.А.Эльберт и др. (СССР) // Открытия. Изобретения. 1984. № 16. С.92.
8. Пашков Н.М. Защита древесно-волоконистых плит от биоповреждений / ВНИИПИЭИ леспром. Плиты и фанера. - М., 1980, Вып.2. 41 с.

УДК 678.632

П.П.Третьяк, Н.Ф.Костырева
(Уральский лесотехнический институт)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДРЕВЕСНОГО ВОЛОКНА В ПРОИЗВОДСТВЕ МАСС ДРЕВЕСНЫХ ПРЕССОВОЧНЫХ

Массы древесные прессовочные (МДП) являются экономически выгодным высоконаполненным материалом, так как для их производства используются древесные отходы (опилки, стружка, частицы измельченного березового шпона) и наиболее распространенные термореактивные связующие - резольные фенолоформальдегидные олигомеры. Однако сравнительно невысокие прочностные свойства МДП, в частности МДПО-В, и значительный расход связующего (25...35%) сдерживают их производство. Вместе с тем применение совмещенного фенолофор-

мальдегидного связующего в производстве МДП позволяет уменьшить в два раза содержание связующего в пресс-массе [1,2].

В промышленности значительное применение в качестве конструкционного материала получил композиционный прессовочный материал волокнит, наиболее широко используемый для изготовления деталей, которые должны обладать повышенной прочностью при изгибе и кручении (переключатели, фланцы, рукоятки, стойки, кулачки, шестерни, направляющие втулки и т.п.), а также ударной прочностью. Волокнит получается на основе хлопковой целлюлозы (волокна), пропитанной резольными фенолоформальдегидными олигомерами с добавкой смазывающего вещества, талька, извести или жженой магнезии. Однако дефицитность хлопкового волокна и значительное количество дорогостоящего связующего (до 50% в волокните) ограничивают области его применения.

В работе приведены результаты экспериментальных исследований получения МДП с использованием в качестве наполнителя древесного волокна — отходов при производстве древесно-волокнистых плит мокрым способом.

Такие отходы образуются при размоле обрезков и бракованных плит, аварийных выбросах волокна из дефибраторов, а при сухом способе получения древесно-волокнистых плит — при аварийных остановках сушилок.

Длина древесного волокна составляла 10...15 мм, степень помола — 16...25° ДС. Для исследований древесное волокно подвергалось разбивке в бегунковом смесителе и высушивалось до влажности 2...4%.

В качестве связующего для получения МДП применялся совмещенный фенолоформальдегидный олигомер на основе порошкообразного новолака марки СФ-015 и фенолоспирта марки Б, содержащих 50% сухих веществ с условной вязкостью по ВЗ-4 11 с. Соотношение новолака и фенолоспиртов по абсолютно сухой массе в совмещенном связующем составляло 1:1. Для снижения стоимости пресс-материала отработывалась рецептура с минимальным содержанием связующего.

Смешение компонентов композиционного материала производилось на лабораторном смесителе планетарного типа. Вначале в смеситель засыпалось древесное волокно после предварительной подготовки. Затем при работающем смесителе с помощью распылителя вводились фенолоспирт и олеиновая кислота, используемая в качестве смазывающего вещества, в количестве 1% от абсолютно сухой пресс-массы. После жидких компонентов в смеситель в течение 1...2 мин засыпался порошкообразный новолак, предварительно измельченный до размера частиц не более 0,3 мм. Масса перемешивалась в смесителе в течение 10...15 мин, выгружалась из него и высушивалась при температуре 60...90°C до содержания летучих веществ 6...10% в тех случаях, когда их содержание превышало 10%.

Применяемые в качестве одного из компонентов связующего фенолоспирты в процессе смешения пресс-массы увлажняют древесное волокно. Порошкообразные частички новолака, так как он растворяется в фенолоспиртах, хорошо удерживаются на поверхности древесного волокна. Следовательно, совмещенное связующее равномерно распределяется по массе композиции. МДП имеет рассыпчатый вид, не слипается, хорошо дозируется. В процессе ее переработки фенолоспирт является отвердителем новолака [3].

Переработка исследуемого материала в стандартные изделия проводилась методом прямого прессования при температуре $155 \pm 5^\circ\text{C}$, удельном давлении 35 ± 5 МПа и выдержке 1 мин на 1 мм толщины изделия. Исследование физико-механических свойств проводилось по ГОСТ 11368-79 "Массы древесные прессовочные".

При отработке рецептуры пресс-композиции исследовалось влияние количества совмещенного фенолоформальдегидного олигомера и режима переработки на технологические и эксплуатационные свойства материала (табл.1).

Анализ табл.1 показывает, что повышение содержания совмещенного фенолоформальдегидного связующего в МДП на основе древесного волокна до 15% приводит к резкому увеличению прочностных характеристик изделий. Дальнейшее увеличе-

Таблица 1

Влияние содержания связующего на свойства МДП

Содержание связующего, %	Плотность, кг/м ³	Текучесть по приведенному диаметру образца, мм	Водопоглощение, %	Ударная вязкость, кДж/м ²	Разрушающее напряжение, МПа	
					при изгибе	при сжатии
5	1150	53	16,8	8,9	58	93
10	1190	57	7,6	10,8	62	127
15	1260	70	3,8	14,5	93	151
20	1280	82	2,9	12,8	89	164
25	1290	97	2,3	11,3	82	162
30	1270	108	1,8	6,4	75	139
35	1260	121	1,7	6,9	73	120
40	1290	127	1,6	7,2	49	97
50	1340	135	1,2	5,4	45	91

ние количества связующего в МДП приводит к повышению хрупкости материала. Особенно сильно снижаются прочностные свойства пресс-изделий при содержании связующего 30% и более. Однако повышение содержания связующего в МДП увеличивает текучесть пресс-массы и водостойкость изделий. Достаточная текучесть МДП достигается только при содержании связующего 30% и более, а водостойкость – при 15%.

Для дальнейшего исследования была выбрана композиция, содержащая 15% совмещенного связующего. Изучалось влияние удельного давления и температуры прессования на физико-механические свойства МДП (табл.2,3).

Анализ данных (табл.2) показывает, что повышение удельного давления прессования МДП на основе древесного волокна приводит к улучшению физико-механических свойств пресс-изделий. Однако свойства изделий, полученных при давлении более 50 МПа, изменяются незначительно. Следовательно, оптимальное давление прессования составляет для исследуемой пресс-массы 40...50 МПа.

Таблица 2

Влияние удельного давления прессования на свойства МДП

Удельное давление прессования, МПа	Плотность, кг/м ³	Водопоглощение, %	Ударная вязкость, кДж/м ²	Разрушающее напряжение, МПа	
				при изгибе	при сжатии
20	1020	8,3	6,1	67	95
30	1130	3,9	9,0	87	146
40	1240	2,7	12,7	94	163
50	1310	1,9	14,5	98	161
60	1340	1,8	14,3	95	159

Таблица 3

Влияние температуры прессования на свойства МДП

Температура прессования, °С	Водопоглощение, %	Ударная вязкость, кДж/м ²	Разрушающее напряжение, МПа	
			при изгибе	при сжатии
130	8,7	8,5	71	97
140	5,6	9,3	73	137
150	3,7	9,6	85	152
160	4,1	12,7	81	160
170	3,5	13,1	87	158
180	2,9	14,5	93	152
190	6,7	12,5	84	150
200	8,8	8,4	81	142
210	10,6	7,9	75	135
240	12,1	6,8	69	107

Изучение влияния температуры прессования в исследуемых пределах (см.табл.3) показало, что физико-механические свойства пресс-изделий повышаются с увеличением температуры прессования до 180°С, а при более высоких температурах снижаются в результате термической деструкции материала.

На основании проведенных исследований разработаны МДП на основе волокна и совмещенного фенолоформальдегидного

связующего, физико-механические и технологические свойства которых приведены далее.

	МДП на основе древесного волокна	МДПО-В ГОСТ 11368-79	МДПК-В ₄ ГОСТ 11368-79	Волокнит ГОСТ 5689-73
Плотность, кг/м ³	1280	1300... 1380	1330... 1380	1450
Разрушающее напряжение, МПа:				
при изгибе.....	93	≥49	≥83	≥80
при сжатии.....	152	≥98	≥88	≥120
Ударная вязкость, кДж/м ²	14,5	≥4	≥11	≥9
Водопоглощение, % (мг).....	2,7 ≤	6(480) ≤	4(340) ≤	1(90)
Текучесть, мм:				
по приведенному диаметру образца	82	≥105	≥115	-
по Рашигу	35	-	-	≥ 40

Прочностные свойства МДП на основе древесного волокна и совмещенного фенолоформальдегидного связующего не уступают таким известным прессовочным материалам, как волокнит и МДПК-В₄, получаемая на основе крошки березового шпона с длиной частиц не менее 50 мм, содержащая 25...30% резольного фенолоформальдегидного олигомера, а также значительно превосходят свойства МДПО-В. По водостойкости разработанный материал уступает только волокниту. Однако текучесть его является недостаточной. Следовательно, МДП на основе древесного волокна можно рекомендовать для изготовления изделий повышенной прочности несложного профиля.

Использование древесного волокна, получаемого в виде отходов производства древесно-волокнистых плит для МДП,

позволит рационально и комплексно использовать древесину, а также будет способствовать охране окружающей среды. Ориентировочные затраты на сырье для производства 1 т МДП составят 127,4 руб., тогда как для волокнита – 759, МДПО –В – 233,4, что указывает на высокую экономическую эффективность МДП на основе древесного волокна.

Литература

1. Масса древесная прессовочная/ Третьяк П.П., Дедю – хин В.Г., Вторыгин А.М., Устюгов А.Б./Технология древесных плит и пластиков: Межвуз.сб. Свердловск, 1982. С.147–155.
2. А.с. 1065419 СССР, МКИ³ С 08L 97/02. Древесная пресс-композиция/П.П.Третьяк, И.И.Алексеев, Р.Н.Подшива – лов (СССР)./Открытия. Изобретения.1984. № 1. С.111.
3. Третьяк П.П., Трошунин В.В., Кырманова И.П. Анти-фрикционная пресс-композиция на основе древесных частиц и совмещенного фенолоформальдегидного связующего./Технология древесных плит и пластиков. Свердловск, 1983. С.86–92.

УДК 628.632

И.Н.Липунов, Т.В.Лобухина, И.Б.Киселев, С.Н.Кошкина
(Уральский лесотехнический институт)

ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕСС-КОМПОЗИЦИЙ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НАДСМОЛЬНЫХ ВОД

В общем балансе сточных вод промышленных предприятий значительное место занимают фенолосодержащие сточные воды, образующиеся при производстве пластических масс, различных лаков, лаков и пропиточных растворов.

При производстве фенолоформальдегидных смол, используемых для изготовления электроизоляционных лаков на предприятиях электротехнической промышленности, в среднем на тонну

резольной смолы образуется 0,7 т надсмольных вод, содержащих в своем составе до 15% свободного фенола и до 4% свободного формальдегида. В настоящее время надсмольные воды предприятий электротехнической промышленности не обезвреживаются, а сливаются в искусственные пруды — накопители. До последнего времени такая изоляция считалась достаточной, однако обнаружение проникновения фенолов из прудов в подземные воды требует технологического решения по обезвреживанию надсмольных вод.

Ранее [1, 2] была показана принципиальная возможность применения метода вторичной сополиконденсации с использованием в качестве наполнителя древесных опилок для обесфеноливания надсмольных вод, образующихся при производстве лака ЛБС-1 на Бобровском изоляционном заводе.

В данной работе решались следующие задачи: определение условий переработки надсмольных вод методом вторичной сополиконденсации с целью получения древесной масс-прессовочной композиции, пригодной для изготовления технических изделий; оценка физико-механических и технологических свойств древесной композиции, изучение возможности доочистки конденсата, образующегося на стадии сушки получаемой композиции, сорбционным методом.

В работе были использованы надсмольные воды, образующиеся в производстве лака ЛБС-1 на Бобровском изоляционном заводе. Объем надсмольных вод 20 м³/сут, содержание свободного фенола 12,5%, свободного формальдегида — 1,93. В качестве наполнителя была использована измельченная древесина преимущественно хвойных пород с размером частиц не более 5 мм и влажностью 7...8%. Для исследований использовалась широкая фракция 0...5 мм и каждая из промежуточных фракций: 0...0,5, 0,5...1,25, 1,25...3,25, 3,25...5,0 мм.

Процесс сополиконденсации надсмольной воды с древесными опилками осуществляли на лабораторной установке, состоящей из стеклянного реактора, снабженного мешалкой, обратного и прямого холодильников, вакуумной линии, подключенной к вакуум-насосу, поглотителей Петри. Температура в реакторе поддерживалась с помощью водяной бани и регулировалась контактным термометром.

С целью выяснения факторов, оказывающих наибольшее влияние на процесс сополиконденсации, был проведен дробный факторный эксперимент типа ДФЭ 2⁵⁻². Метод планирования и обработка результатов эксперимента проводились по методике [3]. Анализ полученного уравнения регрессии показал, что наибольшее влияние на степень связывания фенола оказывает параметр X_1 и в меньшей степени все остальные.

$$Y = 0,188 + 0,051X_1 + 0,02X_2 - 0,025X_3 + 0,024X_4$$

где Y — параметр оптимизации, остаточное содержание свободного фенола в конденсате, %;

X_1 — мольное соотношение фенол:формальдегид в рецептуре,

X_2 — гидромодуль,

X_3 — количество гидроксида натрия, мл,

X_4 — гранулометрический состав древесных опилок, мм.

В работах [4,5] показано влияние мольного соотношения фенола и формальдегида, гидромодуля, количества добавляемого катализатора и температуры на степень очистки надсмольных вод от фенола. Представляло интерес изучить, как влияет размер частиц измельченной древесины на степень связывания фенола. При изучении влияния гранулометрического состава опилок процесс вторичной поликонденсации проводили при мольном соотношении 1:2, гидромодуле 3 и температурном режиме, указанном в [4]. При этом использовались следующие фракции измельченной древесины, мм: 0,0...0,5, 0,5...1,25, 1,25...3,25, 3,25...5,0, а также широкая фракция 0,0...5,0.

Результаты, представленные на рис.1, 2, показали, что с увеличением размеров частиц степень связывания фенола снижается и увеличивается остаточное содержание фенола и формальдегида, причем у фенола в значительной степени по сравнению с самой мелкой фракцией. Это позволило сделать вывод о том, что в процессе поликонденсации проявляются адсорбционные явления на поверхности древесины, увеличивающие

степень связывания фенола и формальдегида. Чем больше развита поверхность, тем сильнее вклад явлений адсорбции в процессе поликонденсации, и степень связывания фенола достигает почти 100%. Использование широкой фракции приводило к незначительному повышению остаточных содержаний фенола и формальдегида (рис.2) и незначительному снижению степени связывания фенола по сравнению с самой мелкой фракцией (рис.1). Следовательно, нецелесообразно производить трудоемкую операцию по рассеиванию измельченной древесины с целью использования самой мелкой фракции в процессе сополиконденсации. Поэтому в дальнейших исследованиях использовали широкую фракцию измельченной древесины с размерами частиц от 0 до 5 мм.

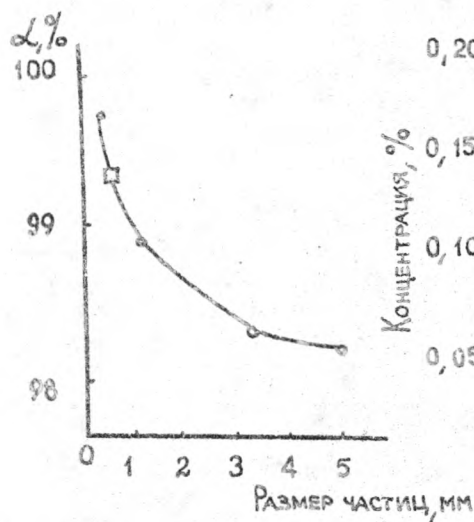


Рис.1. Зависимость степени α связывания фенола от гранулометрического состава древесных частиц: \square — значение для широкой фракции

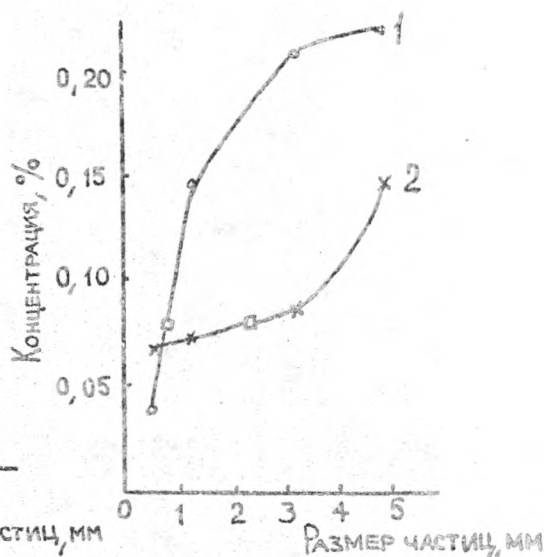


Рис.2. Зависимость остаточного содержания фенола (1) и формальдегида (2) от гранулометрического состава древесных частиц: \square — значения для широкой фракции

В результате проведения процесса сополиконденсации происходит не только связывание фенола и формальдегида, но и образование древесной композиции на основе фенолоформальдегидной смолы.

Для определения пригодности продукта сополиконденсации к переработке в изделия методом горячего прессования был исследован ряд его свойств на соответствие их требованиям ГОСТ 11368-79 "Массы древесные прессовочные". Поскольку очевидно, что на свойства получаемого продукта будет влиять количество смолообразующих компонентов в реакционной смеси, было изготовлено четыре партии композиции при различных мольных соотношениях формальдегида и фенола: 1,4, 1,9, 2,4 и 2,9.

Одним из критериев, определяющих пригодность композиции к прессованию, является содержание летучих веществ в ней, которое не превышает 3%. Это позволило сделать вывод о том, что даже в широком диапазоне изменения соотношений смолообразующих компонентов в исходном сырье содержание летучих не превышает показателя стандарта, что является технологически удобным, поскольку в реальных надсмольных водах это соотношение также меняется в широких пределах.

Кроме показателя общего содержания летучих, прессовочные массы исследовались также на соответствие требованиям ГОСТ 11368-79 по плотности, водопоглощению, разрушающему напряжению при изгибе и сжатии, ударной вязкости и текучести. Определение свойств полученных композиций проводили на ПО "Пластик".

Исследования физико-механических характеристик показали, что режим стадии сушки пресс-композиции существенно влияет на ее механические свойства. Процесс сушки осуществляли при различных условиях: без перемешивания при остаточном давлении 113 Па; при перемешивании без разряжения. По результатам, приведенным в таблице, сделали вывод о том, что создание разряжения при сушке не влияет на механические свойства, а перемешивание существенно повышает прочность при статическом сжатии, а также такие показатели, как раз-

рушающее напряжение при статическом изгибе, ударная вязкость, текучесть. Плотность в обеих партиях ниже, чем определяемая стандартом. Существенным недостатком партий 1 и 2 является низкая текучесть.

Физико-механические свойства прессовочных композиций

Свойства	Условия сушки		Модуль 5	Модуль 3 с добавкой текстолита
	вакуум	без вакуума с перемешиванием		
	1	2	3	4
Разрушающее напряжение, МПа:				
при статическом изгибе	65,8	67,1	59,7	57,9
при сжатии	66,8	105,5	128,7	127,4
Ударная вязкость, кДж/м ²	3,88	4,46	4,28	4,32
Текучесть по Рашигу, мм	10	14	40	50
Плотность, кг/м ³	1260	1140	1370	1320
Водопоглощение в холодной воде, мг	310	320	366	333
Примечание. 1, 2, 3, 4 – партии.				

С целью повышения плотности и текучести композиции дальнейшие исследования велись по двум направлениям: увеличение гидромодуля и введение текстолитовой крошки в наполнитель.

Увеличение гидромодуля с 3 по 5 позволило увеличить разрушающее напряжение при сжатии и плотность (таблица, партия 3), также значительно возросла текучесть. Добавка текстолитовой крошки еще в большей степени повысила этот показатель при незначительном снижении плотности (партия 4) по сравнению с партией, полученной при модуле 5.

В процессе сушки получаемой композиции на 100 мл надсмольной воды образуется около 70 мл конденсата, содержа-

шего до 2000 мг/л свободного фенола. С целью снижения остаточного содержания фенола конденсатные воды подвергались ионообменной очистке.

Известно [6, 7], что сорбция фенолов ионитами осуществляется достаточно эффективно при высоких концентрациях фенола в сточной воде. Сорбционный процесс извлечения малых количеств фенола из сточных вод практически не изучен. Нами была исследована большая группа ионитов на сорбционное извлечение фенолов из модельных растворов, содержащих около 1000 мг фенола в 1 л, рН 3,9...4,2.

Были исследованы катиониты сильноокислотные КУ-2, КУ-23, КУ-36 и слабоокислотные КБ-2, КБ-4, КБ-51, аниониты низкоосновные АН-31, АН-251, СБ-1 и высокоосновные АВ-17, а также амфолиты АНКБ-1, АНКБ-2, АНКБ-35.

Тип ионита	КУ-2х8	КУ-23	КУ-36	КБ-2х7	КБ-4Пх2
------------	--------	-------	-------	--------	---------

Сорбировано фенола, мг/г	15	15	70	10,1	15,3
--------------------------	----	----	----	------	------

Тип ионита	КБ-51х5	АВ-17	АН-31	АН-251	СБ-1
------------	---------	-------	-------	--------	------

Сорбировано фенола, мг/г	0,0	37	26,7	64,3	10,4
--------------------------	-----	----	------	------	------

Тип ионита	АНКБ-1	АНКБ-2	АНКБ-35		
------------	--------	--------	---------	--	--

Сорбировано фенола, мг/г	6,4	14,2	15,1		
--------------------------	-----	------	------	--	--

Анализ экспериментальных данных показал, что все испытанные катиониты (за исключением КБ-51х5) поглощают фенол из раствора, несмотря на то, что их функциональные группы не способны вступать в обменную реакцию с фенолят-ионом. Переход фенола в ионит происходит только за счёт сил молекулярной адсорбции.

Из всех исследованных катионитов наибольшим поглощением обладает катионит КУ-36 поликонденсационного типа, содержащий в своей структуре сульфогруппы $-SO_3H$ и OH -группы фенолов.

Наименьшую емкость показали сильнокислотные сульфокатиониты полимеризационного типа КУ-2 и КУ-23, слабокислотные карбоксилсодержащие катиониты КБ-2 и КБ-4. Отсутствие сорбционной способности по фенолу показал поликонденсационный карбоксилсодержащий катионит КБ-51х5. Низкие значения сорбируемости по фенолу получены на амфолитах.

Высокую емкость КУ-36 можно объяснить наличием в его структуре фенильной группы, способствующей молекулярной адсорбции фенола из раствора за счет образования водородных связей между оксигруппами сорбента и растворенного фенола.

Результаты исследования влияния концентрации фенола на величину его поглощения сульфокатионитами КУ-36 и КУ-23 показаны на рис.3. С увеличением концентрации фенола в растворе от 200 до 2000 мг/л его поглощение на катионите КУ-36 возрастает и достигает величины 100 мг/г ионита.

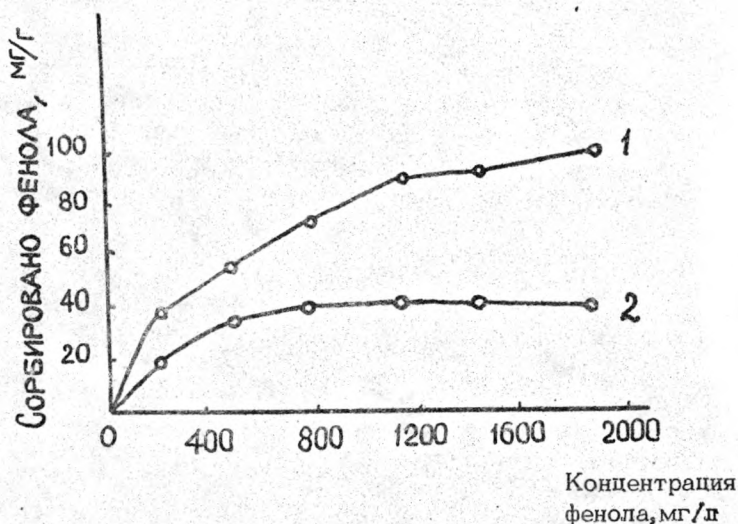


Рис.3. Зависимость сорбции фенола на катионитах от его исходной концентрации:
1 — КУ-36, 2 — КУ-23

Исследование влияния pH раствора на емкость катионита КУ-36 показало резкое уменьшение количества поглощенного фенола при pH выше 8,0...8,5, что можно объяснить переходом фенола в фенолят-ион.

Как показано выше, все аниониты обладают сорбционной емкостью по фенолу. Наибольшей величиной сорбируемости обладает низкоосновный анионит АН-251 макропористой структуры и высокоосновный анионит АВ-17 гелевой структуры.

Известно, что взаимодействие анионита в ОН-форме с очень слабой кислотой определяется степенью диссоциации поглощаемой кислоты и функциональной группой смолы. У слабых кислот количество диссоциируемых молекул преобладает над количеством недиссоциированных, когда pH раствора больше рК кислоты. Для того чтобы диссоциировало более половины молекул слабой кислоты, необходимо, чтобы pH была больше рК. Аналогичные рассуждения в отношении анионита приводят к выводу, что для диссоциации его функциональных групп необходимо, чтобы pH раствора была меньше величины 14 - рК анионита. Если исходить из предпосылки, что ионный обмен возможен только в случае значительной диссоциации как кислоты в растворе, так и функциональной группы смолы, то тогда следует, что анионит будет заметно поглощать слабую кислоту за счёт ионного обмена только при соблюдении неравенства

$$14 - \text{pK} > \text{pK}_{\text{кислоты}} \quad (1)$$

Так как рК фенола равна 9,9, то взаимодействие между фенолом и функциональной группой анионита возможно при условии

$$14 - \text{pH}_{\text{анионита}} > 9,9, \quad (2)$$

т.е. когда рК анионита не выше 4. По литературным данным рК слабоосновных анионитов находится в пределах 7...9, а strongly basic - не превышает 1.

Следовательно, при применении сильноосновных анионитов неравенство (2) должно соблюдаться, и они должны поглощать из раствора фенол за счёт ионного обмена, в то время как слабоосновные аниониты не должны вступать в реакцию обмена с фенолом.

Однако проведенные нами исследования показали, что и слабоосновный анионит АН-251, по-видимому, вступает в реакцию обмена с фенолом. В слабокислой области (рН 3,9) извлечение фенола анионитом АН-251 превышает величину его извлечения анионитом АВ-17. В то же время мы не исключаем, что поглощение фенола анионитами частично определяется процессом молекулярной адсорбции, о чем свидетельствуют литературные данные [8].

С увеличением концентрации фенола в исходном растворе наблюдается симбатное возрастание его сорбируемости на исследуемых ионитах, и при концентрации 2000 мг/л величина сорбируемости для анионита АН-251 составляет 128, а для АВ-17 – 92 мг/г. Следует отметить, что большая величина сорбируемости фенола АН-251 связана с более высокой проницаемостью матрицы этого макропористого анионита по сравнению с гелевой структурой анионита АВ-17.

Далее нами проведена сорбция фенола на ионитах КУ-23, КУ-36, АН-251, АВ-17 из конденсатных вод, образующихся на стадии сушки древесной масс-прессовочной композиции. Содержание фенола в конденсате составляло 526, формальдегида – 135 мг/л.

Сорбцию на ионитах вели в статических условиях, для чего навеску ионита 0,5 г заливали 50 мл конденсата и при периодическом перемешивании выдерживали 7 сут. Количество поглощенного ионитами фенола и формальдегида рассчитывали по разности исходной и равновесной концентраций компонентов.

Формальдегид исследуемыми ионитами не поглощается. Сорбция фенола из конденсатных вод приведена ниже

Ионит	КУ-23	КУ-36	АН-251	АВ-17
Сорбировано, мг/г	16,0	47,0	70,6	56,4

Наилучшие результаты по извлечению фенола из конденсатных вод показал анионит АН-251.

Таким образом, в работе показана возможность переработки надсмольных вод Бобровского изоляционного завода с целью получения древесной масс-прессовочной композиции. В качестве наполнителя могут быть использованы древесные опилки и текстолитовая крошка. Полученные композиции обладают высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

Показана принципиальная возможность доочистки конденсата, образующегося при сушке композиции, методом ионообменной сорбции.

Литература

1. А.с. 685634 СССР, МКИ² С02 С 5/02. Способ очистки надсмольных вод производства фенолоформальдегидных смол/М.В.Чарина, О.Ф.Исаева, Р.Ф.Тихонов, В.А.Демина (СССР)//Открытия. Изобретения, 1979. № 34. С.114.
2. А.с. 787434 СССР, МКИ² С08 61/10; С08 3/00. Способ получения полимерной пресс-композиции/М.В.Чарина, О.Ф.Исаева (СССР)//Открытия. Изобретения, 1980. № 46. С.102.
3. Рузинов Л.П. Статистические методы оптимизации аналитических процессов. М., 1972. 200 с.
4. А.с. 420572 СССР, МКИ¹ С02 С 5/02. Способ очистки надсмольных вод производства фенолоформальдегидных смол/Б.К.Красноселов, М.В.Чарина (СССР)//Открытия. Изобретения. 1974. № 11. С.103.
5. Чарина М.В., Исаева О.Ф., Звездин В.К. Оптимизация переработки отходов производства электроизоляционных лаков//Пластические массы. 1982. № 10. С.30-31.
6. Зверев В.М., Сметанина Е.К., Зверева Н.Н. Очистка сточных вод от фенола на ионитах// ЖПХ. 1983. Т.56. № 3. С.547-551.
7. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов, газсв. Л., 1983. 295 с.
8. Лурье Ю.Ю., Краснов Б.П. Сорбция фенолов анионитами средней и высшей основности из разбавленных растворов//ЖПХ. 1964. Т.37. № 3. С.864-868.

УДК 674.812

Н.М.Мухин, Е.Е.Ульянова, Е.Л.Коротаева
(Уральский лесотехнический институт)

ПОВЫШЕНИЕ ТЕКУЧЕСТИ ДРЕВЕСНЫХ ПРЕСС-КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Применение композиций древесно-клеевых (ДКК) и масс древесных прессовочных марки МДПС-М на основе карбамидоформальдегидных олигомеров в производстве изделий и различных деталей строительного назначения, мебели, разборной многооборотной тары ограничено. Данные пресс-композиции имеют низкие технологические свойства (текучесть), а также водостойкость [1...3]. Это затрудняет их использование для изготовления сложно-рофилльных и тонкостенных изделий, выпуск которых в настоящее время диктуется потребностью промышленности. Такие изделия могут быть отформованы только из пресс-композиций, обладающих повышенной текучестью. Поставленную задачу увеличения текучности при минимальном расходе связующего можно решить введением в композицию модифицирующих добавок, позволяющих одновременно сохранять высокие физико-механические свойства изделий [3,4].

В настоящей работе ставилась задача повышения текучности пресс-композиций на основе мелких древесных отходов и карбамидоформальдегидных олигомеров. При этом принималась во внимание сырьевая база мебельной промышленности и деревообрабатывающего производства стройиндустрии, имеющих указанные виды сырья и материалов.

Для приготовления композиций использовались карбамидоформальдегидный олигомер марки КФ-МТ и мелкие древесные отходы (опилки, стружка от строгальных станков), прошедшие через сито с отверстиями 10 мм и остающиеся на сите с отверстиями 1 мм. В качестве модифицирующих добавок были выбраны карбамид, глицерин, поливинилацетатная дисперсия (ПВА), полиэтиленгликоль (ПЭГ), поверхностно-активные вещества (ПАВ) - диполиэтиленгликолевые эфиры фосфорной кислоты марки Оксифос КД-6, Оксифос Б, Эстефат-383. Как из-

вестно, введение в отверждающийся пресс-материал поверж- ностно-активных веществ должно способствовать повышению эластичности системы связующее — наполнитель, а следовательно, его пластичности и текучести на стадии формования изделий.

Древесные отходы пропитывали при постоянном перемешивании в смесителе раствором, состоящим из олигомеров и модифицирующих добавок. Массу подсушивали до влажности 6...7%. Текучесть пресс-композиций определяли методом прессования плоских образцов-дисков. Плотность и водопоглощение определяли на стандартных образцах (ГОСТ 11368-79 "Массы древесные прессовочные"). Испытание на статический изгиб проводили на образцах 160 x 15 x 8 мм, вырезанных из пластин 160 x 120 x 8 мм, отпрессованных в закрытой пресс-форме. Режим прессования образцов выбран по ГОСТ 11368-79 для МДПС-М.

Исследование пресс-композиций (таблица), содержащих 15% КФ-МТ и 5% модифицирующих добавок, показало, что введение карбамида, ПАВ Эстефат-383 не дает существенного повышения текучести (менее 80 мм). Модификация глицерином, ПВА, ПЭГ, ПАВ марки Оксифос является эффективной. Показатели текучести и физико-механических свойств пресс-композиций с данными модификаторами выше, чем у двух первых композиций.

Наибольшее повышение текучести при достаточно высокой водостойкости наблюдается при введении Оксифос Б, а механической прочности — ПВА. Заслуживает внимания пресс-композиция с глицерином, введение которого обеспечивает повышенную механическую прочность.

Применяя метод математического планирования эксперимента 1 порядка, проведена оптимизация составов трех композиций, содержащих глицерин (1), ПВА (П), ПАВ Оксифос Б (Ш). На основании поиска оптимума по методу крутого восхождения и реализации "мысленных опытов" выбраны следующие составы пресс-композиций (1), (П), (Ш).

	ДКК (ГОСТ 23419-79)	1	П	Ш
Содержание, %				
древесного				
наполнителя.....	85...87	81	80	81
связующего КФ-МТ 12...15		15	16	15
добавки.....	-	4	5	4
Плотность, кг/м ³	1050...1150	1250... 1290	1220... 1320	1230... 1290
Текучесть (ГОСТ 11368-79), мм	50...60 ^x	88...95	79...87	95...105
Водопоглощение, %.....	50	11,4... 12,8	16,4... 20	9,6... 13,6
Разрушающее напряже- ние при статическом изгибе, МПа.....	40	42...54	44...49	40...44

^x Данные, полученные авторами.

Таким образом, полученные с использованием таких модифицирующих добавок, как глицерин, поливинилацетат, ПАВ марки Оксифос Б, пресс-композиции по своим технологическим и физико-механическим свойствам превосходят композиции древесно-клеевые (ГОСТ 23419-79), выпускаемые деревообрабатывающей промышленностью.

Из разработанных пресс-композиций (1), (П), (Ш) можно прессовать изделия сложного профиля с большим путем течения материала в пресс-форме. Это подтверждено прессованием конусного изделия толщиной 5,5 и высотой стенки 45 мм. Композиции сохраняют высокую текучесть и по истечении 6-месячного срока хранения: уменьшение текучести происходит не более чем на 10%, и изделия прессуются качественными.

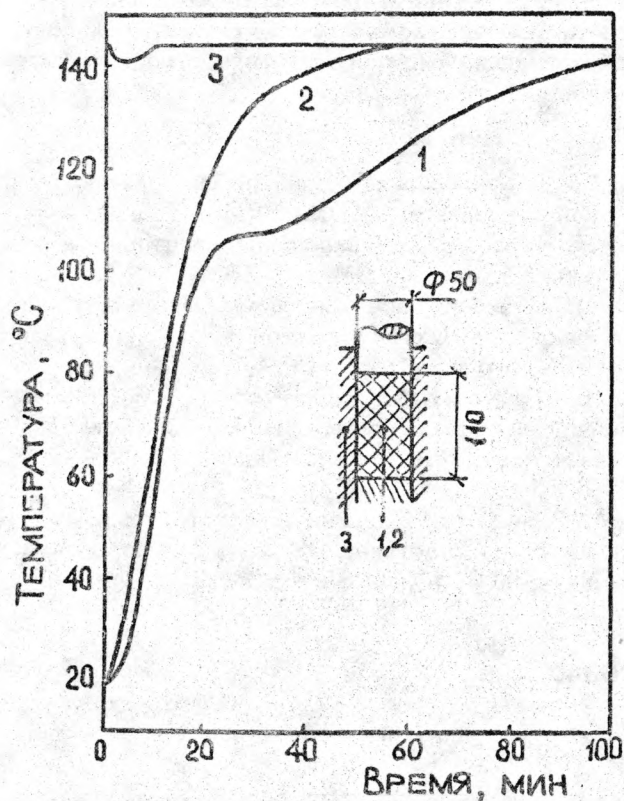
Изучение теплового режима процесса отверждения древесных пресс-композиций по методике, изложенной в [5], показало, что при введении модифицирующих добавок (глицерина) (рисунок, кривая 1) нагрев отверждающегося пресс-материала

Влияние модифицирующих добавок на свойства
пресс-композиций на основе олигомера КФ-МТ

Добавки	Плотность, кг/м ³	Текучесть, мм	Водопоглощение, %	Прочность при изгибе, МПа
КФ-МТ ^х	<u>1210</u> 2,2	<u>73</u> 3,1	<u>9,2</u> 20,5	<u>47,8</u> 9,8
Без добавки	<u>1210</u> 11,7	<u>56</u> 2,4	<u>25,3</u> 24,8	<u>40,6</u> 17,3
Карбамид	<u>1200</u> 1,7	<u>74</u> 2,6	<u>12,6</u> 18,8	<u>29,8</u> 13,3
Глицерин	<u>1250</u> 0,4	<u>80</u> 4,6	<u>6,6</u> 10,9	<u>41,9</u> 5,1
ПВА	<u>1220</u> 1,3	<u>79</u> 2,7	<u>18,6</u> 9,4	<u>46,0</u> 16,2
ПЭГ	<u>1220</u> 0,8	<u>82</u> 1,9	<u>5,3</u> 6,3	<u>36,1</u> 6,0
Оксифос-КД-6	<u>1290</u> 3,1	<u>84</u> 9,3	<u>9,3</u> 38,5	<u>40,4</u> 12,3
Оксифос Б	<u>1270</u> 0,6	<u>92</u> 3,3	<u>7,6</u> 16,5	<u>36,0</u> 7,8
Эстефат-383	<u>1220</u> 0,7	<u>73</u> 1,9	<u>12,0</u> 6,0	<u>34,2</u> 14,4

^х Содержание олигомера 18%.

Примечание. В знаменателе – коэффициент вариации, %.



Термограмма процесса отверждения пресс-композиций КФ-МТ (1), КФ-МТ: глицерин (2), 1,2 – температура в центре образца, 3 – температура пресс-формы

до температуры прессования происходит в 2 раза интенсивнее, чем материала, не содержащего добавки (кривая 2). Модификация не только повышает пластические свойства пластика, но и способствует ускорению процесса прессования.

Данные пресс-композиции можно рекомендовать для изготовления деталей и изделий сложного профиля строительного назначения и в производстве мебели.

Литература

1. Гарасевич Г.И., Семеновский А.А. Формованные изделия из древесно-клеевой композиции. М., 1982. 137 с.
2. Свиткин М.З., Шедро Д.А. Технология изготовления изделий из измельченной древесины. М., 1976. 113 с.
3. Каменков С.Д. Технология древесных пластиков с использованием совмещенного связующего: Автореф.дис....канд.техн. наук/ЛТА. Л., 1982. 26 с.
4. Вихрева В.Н., Гамова И.А., Коромылова Т.С. Повышение текучести древесных прессовочных масс//Технология древесных плит и пластиков: Межвуз.сб. Свердловск, 1983. С.17-20.
5. Мухин Н.М. Разработка технологии изготовления толсто-стенных изделий из стеклопластиков методом прессования: Дис.... канд.техн.наук/ЛТИ. Л., 1982. 196 с.

УДК 674.812:634.0.812

И.В.Перехожих
(Уральский лесотехнический институт)

ВЛИЯНИЕ ПОПЕРЕЧНОЙ СИЛЫ НА ВЕЛИЧИНУ ПРОГИБА БАЛОК ИЗ ДРЕВЕСНОГО ПЛАСТИКА

При определении величины прогиба балок влиянием поперечных сил на прогиб обычно пренебрегают. Однако, как показали опыты, поперечные силы часто вызывают разрушение балки из древесного пластика. Поэтому представляет интерес определить величину дополнительного прогиба, вызванного попереч-

ной силой в результате сдвига граничных поперечных сечений одно относительно другого.

Как было установлено^х, в результате неравномерного распределения касательных напряжений по высоте поперечного сечения и их значительной величины сечения, плоские до изгиба, становятся искривленными.

Обозначив через y прогиб от сдвига, получим для какого-либо поперечного сечения следующее выражение угла на - клона:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{(\tau_{xy})y=0}{G} = \frac{\alpha Q}{FG}, \quad (1)$$

где $\frac{Q}{F}$ - среднее касательное напряжение в поперечном сечении,

G - модуль упругости,

$\alpha = \frac{3}{2}$ - численный коэффициент для прямоугольного сечения.

Если нагрузка на балке непрерывная, то кривизна, вызванная сдвигом, будет равна:

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{\alpha dQ}{FG dx}. \quad (2)$$

Тогда полная кривизна балки определяется из выражения

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{M}{EJ} + \frac{\alpha dQ}{FG}. \quad (3)$$

Для вывода формулы прогиба в середине пролета балки, нагруженной в центре силой P , применим метод начальных параметров. Тогда при $\frac{l}{2} \leq x \leq l$

$$M_x = \frac{P}{2} x - P(x - l/2),$$

$$Q_x = \left(\frac{P}{2} - P\right).$$

Проинтегрировав выражение (3) дважды, получим

$$y_{x=\frac{l}{2}} = \frac{l^3}{48EJ} + \frac{Plh^2}{32GJ}. \quad (4)$$

^х Тимошенко С.П. Сопротивление материалов. М., 1965. Т.1,2. 410 с.

Таким образом, суммарный прогиб складывается из прогиба, вызванного изгибающим моментом (первое слагаемое), и прогиба, вызванного поперечной силой (второе слагаемое).

Сравним представленные в табл.1 величины прогибов в середине пролета прямоугольных балок под действием сосредоточенной силы в центре пролета, полученные по формуле(4) и опытным путем. При расчетах по формуле (4) значения $E = 2,35 \cdot 10^4$ МПа, $G = 1,3 \cdot 10^3$ МПа.

Таблица 1

Механические характеристики древесного пластика при статическом изгибе силой в середине пролета

Расстояние между опорами $l_{оп}, мм$	Расчетный прогиб по середине балки $y_{рас}, м$	Опытный прогиб по середине балки $y_{оп}, мм$	$\frac{y_{оп} - y_{рас}}{y_{оп}}$	Прогиб от поперечной силы, мм	$K = \frac{y_{рас}}{y_{мн}}$ %	$R_{уд.}$ МПа	$R'_{уд.}$ МПа
40	0,60	0,83	32,6	0,36	150	3,77	7,54
80	1,88	2,66	29,4	0,53	39,2	1,87	2,79
120	3,82	3,94	3,1	0,58	17,8	1,15	1,35
180	8,94	8,7	-2,7	0,56	6,6	0,44	5,30
240	-	13,7	0	0,55	4	0,25	3,00

Анализ табл.1 показывает, что прогибы балок с пролетом 12 и 18 см, определенные расчетным путем ($y_{рас}$) и полученные в опыте ($y_{оп}$), отличаются на 2...3%. При пролетах 4 и 8 см наблюдается большее различие – разница составляет $\approx 30\%$.

Полученные расчетным путем абсолютные величины прогиба, вызванного поперечной силой, в четырех из пяти случаях отличаются друг от друга на 2...5% (см.табл.1), хотя их доля от прогиба, вызванного соответствующими изгибающими моментами, колеблется от 4,0 до 39,2%.

На основании этих данных можно предположить, что прогиб, вызванный поперечной силой, мало зависит от расстояния между опорами, постоянен для испытываемых балок и равен 0,555мм.

Это, очевидно, объясняется тем, что в формулу (4) для вычисления прогиба от поперечной силы входят сила $P_{кр}$ и расстояние между опорами $l_{оп}$: $y_q = \frac{P_{кр} \cdot l_{оп}^2 \cdot h^2}{32 G J_z}$, (5)

которые во время опыта изменяются линейно (остальные величины постоянны), причем критическая внешняя нагрузка $P_{кр}$, приводящая к разрушению образца, уменьшается с увеличением расстояния между опорами.

Наблюдается также связь между "удельным" давлением и относительным изменением прогиба от поперечной силы. "Удельным" давлением называется внешняя нагрузка, приходящаяся на единицу площади осевого сечения балки $P_{уд}$ или на единицу площади аналогичного сечения балки, заключенной между опорами $P'_{уд}$.

С уменьшением пролета балки все три показателя (K , $P_{уд}$ и $P'_{уд}$) растут почти равномерно. Более близкая сходимость наблюдается между K и $P'_{уд}$. Коэффициент корреляции равен 0,98 (табл.2). Несмотря на то, что в изучаемых рядах всего по пять членов, каждый из них является средним из тридцати наблюдений. Поэтому можно сделать вывод, что коэффициент корреляции показывает тесную связь, существующую между признаками.

Таблица 2
Расчет линейного коэффициента корреляции "удельного" давления и относительного прогиба от поперечной силы при изгибе пихты

$P'_{уд} (X)$	$K (Y)$	XY	X^2	Y^2
7,54	150	1131,0	56,85	22500,0
2,79	39,2	109,4	7,78	1536,6
1,35	17,8	24,0	1,82	316,8
0,53	6,6	3,5	0,28	43,6
0,30	4	1,2	0,09	16,0
12,51	217,6	1269,1	66,8	24413
2,50	43,72	253,8	1,37	4882,6

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \sqrt{\frac{\sum x^2}{n} - \bar{x}^2} &= 2,67, \\ \sigma_y &= \sqrt{\frac{\sum y^2}{n} - \bar{y}^2} &= 54,6, \\ Z &= \frac{\bar{xy} - \bar{x} \cdot \bar{y}}{\sigma_x \cdot \sigma_y} &= 0,98. \end{aligned}$$

Таким образом, опыты показали, что поперечная сила и вызванные ею касательные напряжения оказывают заметное влияние на величину прогиба балки при изгибе разрушающей нагрузкой.

Относительное изменение прогиба от поперечной силы пропорционально величине "удельного" давления, вызванного этой поперечной силой.

Прогибы прямоугольных балок из древесного пластика при различных пролетах можно достаточно точно определить, используя выражение (4).

УДК 674.815-41:630.024.834

Н.И. Коршунова, Б.А. Кислицына,
Ю.Ю. Горбунова, И.С. Шекалева
(Уральский лесотехнический институт).

ОЦЕНКА ТЕРМОГИДРОУСТОЙЧИВОСТИ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Известно, что при эксплуатации древесно-стружечных плит (ДСП) на выделение из них формальдегида существенное влияние оказывает окружающая среда (температура, влажность, кислотность). При разработке новых и модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров (КФО) и связующих (КФС) необходим метод оценки устойчивости карбамидоформальдегидных полимеров (КФП) к внешним условиям.

Целями данной работы являются попытка разработки методики и исследование влияния количества и типа отвердителя на термогидроустойчивость отвержденных КФС.

Известна методика [1] полного гидролиза отвержденного КФС водным раствором фосфорной кислоты при повышенной температуре и последующей отгонке образующегося формальдегида с паром. Условия проведения гидролиза жесткие, метод длителен и предполагает полную деструкцию КФП. Мы предположили, что для исключения полной деструкции КФП можно применять растворы фосфорной кислоты небольшой концентрации и гидролиз проводить непродолжительное время.

Термогидроустойчивость отвержденного в виде тонкой пленки КФС [2] оценивали путем его обработки 50 мл воды или растворами фосфорной кислоты разной концентрации (1, 2, 4, 8%) при комнатной и повышенной (90°C) температурах и последующего определения в растворе количества формальдегида по реакции с фенилгидразином и с хромотроповой кислотой.

Исследован процесс выделения формальдегида при обработке отверженной в присутствии одного процента хлорида аммония карбамидоформальдегидной смолы марки КФ-МТ в течение разного времени воздействия 4- и 8-процентными растворами фосфорной кислоты при температуре 90°C. С увеличением времени воздействия раствора кислоты с 5 до 20 мин растет количество формальдегида, что свидетельствует о происходящих процессах деструкции полимера (табл.1). С увеличением концентрации кислоты процессы деструкции ускоряются. Более устойчивым является полимер, полученный при температуре отверждения 160°C, которая наблюдается в наружных слоях ДСП. Анализируя данные табл.1, можно видеть, что количество выделяющегося формальдегида довольно значительно. По-видимому, условия обработки полимера при повышенной температуре растворами фосфорной кислоты 4- и 8-процентной концентрации остаются жесткими.

Для смягчения условий гидролиза обработку отверженного КФО проводили при комнатной температуре растворами кислоты 1- и 2-процентной концентраций, что привело к существенному уменьшению количества выделившегося за 20

Таблица 1

Влияние режима обработки отвержденного при различной температуре КФО на выделение формальдегида

Продолжительность обработки, мин	Количество выделившегося формальдегида, мг/г, при температуре отверждения КФО, °С			
	100		160	
	1	2	1	2
5	71,5	91,2	28,6	70,0
10	128,2	210,6	68,3	85,2
15	105,5	176,3	72,3	97,3
20	112,2	201,0	99,0	157,0

Примечание. 1 – концентрация H_3PO_4 4%,

2 – концентрация H_3PO_4 8%.

мин обработки формальдегида (табл.2). При этом увеличение количества отвердителя (хлорида аммония) с 1 до 10% от массы сухого остатка смолы снижает устойчивость к деградации полученного полимера. Количество выделившегося формальдегида, отнесенное к единице массы полимера, соответствует его концентрации в растворе (0,5...8) $\times 10^{-3}$ мг/мл, т.е. находится в пределах чувствительности методов определения формальдегида по реакции с фенилгидразином и ацетилацетоном.

Использование в качестве отвердителя КФС реагента ОХА в количестве 1% от массы сухого остатка смолы не снижает выделение формальдегида по сравнению с контрольными образцами, содержащими в качестве отвердителя 1% хлорида аммония. Однако увеличение количества ОХА с 1 до 5 и 10% ведет к снижению количества выделившегося формальдегида и, следовательно, к получению более стойкого к внешним воздействиям полимера.

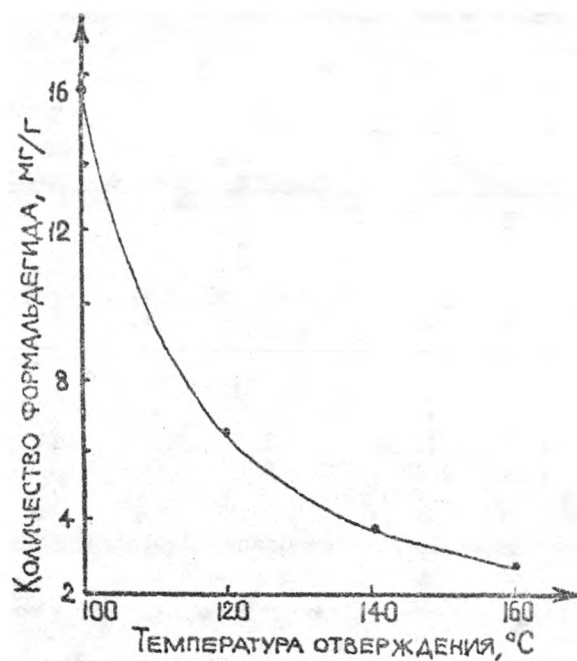
Таблица 2

Влияние отвердителя и режима обработки отвержденного при разной температуре КФО на выделение формальдегида

Количество отвердителя, %	Количество выделившегося формальдегида, мг/г, при температуре отверждения КФО, °С			
	100		160	
	1	2	1	2
H_4Cl				
1	1,3	2,5	1,2	1,7
5	1,0	2,3	2,0	2,9
10	7,7	7,8	5,3	7,5
ОХА				
1	1,8	1,8	1,3	1,4
5	1,4	1,8	1,0	1,1
10	0,55	1,2	0,5	1,0

Примечание. 1 и 2 – концентрация, %, раствора кислоты.

Влияние температуры отверждения на устойчивость к гидролизу полученного полимера показано на рисунке. С увеличением температуры отверждения от 100 до 160°С термогидроустойчивость КФП увеличивается. Сравнение количества выделившегося формальдегида в процессе гидролиза при повышенной (см. рис.) и при комнатной температурах (см. табл. 2) позволяет предположить, что температурный фактор оказывает более существенное воздействие на устойчивость КФП, чем повышение кислотности среды в исследованных пределах. Однако следует учитывать, что применение в качестве отвердителей хлорида аммония и реагента ОХА уже создает в связующем, а в последующем и в полимере, слабокислую среду.



Влияние температуры отверждения КФО на количество выделяющегося в процессе гидролиза формальдегида (время гидролиза 40 мин при температуре 90°C)

Литература

1. Кастерина Т.Н., Калинина Л.С. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. М., 1963. 284 с.
2. Коршунова Н.И., Щекалева И.С., Палихова Н.В. Влияние мольного соотношения исходных компонентов и температуры на выделение формальдегида при отверждении карбамидоформальдегидных олигомеров//Технология древесных плит и пластиков: Межвуз.сб. Свердловск, 1988. Вып.ХУ. С.75-80.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

В в е д е н и е	3
Балакин В.М., Глухих В.В., Дедюхин В.Г., Орлов С.А., Цапук А.К., Горбунова Ю.Ю., Султанов Р.С. Опытнo-прoмышленная проверка эффективности применения реагента ОХА для производства древесно-стружечных плит пониженной токсичности	4
Дедюхин В.Г., Гордеева С.Г. Сравнение свойств древесно-стружечных плит с различной плотностью...	10
Васильев В.В., Рошмаков Б.В., Комарова Е.Е., Никанорова Л.Н. Влияние технологических факторов производства древесно-стружечных плит на их физико-механические свойства и выделение формальдегида...	17
Шиповаленко Л.А., Ветошкин Ю.И. Оценка напряженного и деформативного состояний трехслойных древесно-стружечных плит	27
Гороховский А.Г., Бабина М.Д., Тютин М.Н., Голубева Л.П. Исследование процесса смачивания стружки с порошковым связующим	33
Эльберт А.А., Коврижных Л.П., Штембах А.П., Козловский И.Ф., Сметанина Е.И., Радкевич Е.А. Повышение реакционной способности технических лигносульфонатов в карбамидоформальдегидном связующем для древесно-стружечных плит	39
Балакин В.М., Глухих В.В., Орлов С.А., Воробьев В.Б. Исследование влияния лигносульфонатов на токсичность древесно-стружечных плит	45
Коврижных Л.П., Штембах А.П., Козловский И.Ф., Ширнина Т.В., Ростовкина О.К., Огурешников В.С., Древесно-стружечные плиты с техническими лигно-сульфонатами	52
Хотилович П.А., Чиркова В.С., Эльберт А.А. Изучение свойств древесно-стружечных плит, изготовленных на основе карбамидоформальдегидной смолы и модифицированных лигносульфонатов	57

Гамова И.А., Тиме Н.С. Изучение процесса термогидролитической деструкции карбамидоформальдегидных смол	64
Гамова И.А., Нагибина Е.А., Тиме Н.С. Изучение термогидролитической устойчивости модифицированной карбамидоформальдегидной смолы.....	69
Коршунова Н.И., Шекалева И.С., Палихова Н.В. Влияние мольного соотношения исходных компонентов и температуры на выделение формальдегида при отверждении карбамидоформальдегидных олигомеров.....	75
Царев Г.И., Громова Н.А., Цветкова Г.Н., Голубев Г.И., Кукушкин Э.И. Применение отходов лесохимических цехов ЦБК в производстве ДВП.....	80
Марцуль В.Н., Сухая Т.В., Ходынюк С.К. Исследование экстрактов волокнистой массы из древесины различных пород. Компонентный состав экстрактов...	88
Липцев Н.В., Карасев С.Г. Исследование гидротермической обработки древесины для производства ДВП	95
Балакина Т.Д., Бурындин В.Г., Москвина И.В. Изучение влияния флокулянтов на процесс очистки сточных вод производства древесно-волоконистых плит	99
Крогиус М.Э., Липцев Н.В. Использование гидролизованного лигнина в качестве антисептика при производстве древесных плит	103
Третьяк П.П., Костырева Н.Ф. Использование древесного волокна в производстве масс древесных прессовочных	110
Липунов И.Н., Лобухина Т.В., Киселев И.Б., Кошкина С.Н. Получение пресс-композиций при переработке надсмольных вод	116
Мушин Н.М., Ульянова Е.Е., Коротяева Е.Л. Повышение текучести древесных пресс-композиций на основе карбамидоформальдегидных олигомеров.....	127

Электронный архив УГЛТУ

Перехожих И.В. Влияние поперечной силы на величину прогиба балок из древесного пластика	132
Коршунова Н.И., Кислицына Б.А., Горбунова Ю.Ю., Щекалева И.С. Оценка термогидроустойчивости карба- мидоформальдегидных полимеров	136

ТЕХНОЛОГИЯ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ И ПЛАСТИКОВ

Редактор Е.Л. Михайлова

Корректор Г.В. Иванова

Св. тем. пл. № 496

Подписано в печать 15.04.88 НС 16834
Формат 60х84 1/16 Бумага типографская № 3 Плоская
печать, Усл. печ. л. 8,36 Уч.-изд. л. 9,5 Тираж 1000 экз.
Заказ 707 Цена 90 коп.

Уральский лесотехнический институт им. Ленинского комсомола
620032, Свердловск, Сибирский тракт, 37

Цех № 4 объединения "Полиграфист",
620151, Свердловск, Тургенева, 20